

Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen

Manuel Köhl

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen

Manuel Köhl

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 41

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-580-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2009

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 41

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2009)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-580-7

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Formgedächtnislegierungen zeichnen sich durch hohe reversible Formänderungen aus. Die werkstoffwissenschaftliche Grundlage sind thermisch- oder spannungsinduzierte Phasenumwandlungen. Insbesondere die Legierung NiTi besitzt ein großes Potential, diese außergewöhnlichen Materialeigenschaften für biomedizinische und ingenieurwissenschaftliche Anwendungen zu nutzen. Hochporöses NiTi kombiniert die Formgedächtniseigenschaften mit den materialspezifischen Eigenschaften poröser Metallstrukturen.

In dieser Arbeit wurde eine Verfahrensrouten entwickelt, um durch die Kombination der Platzhaltermethode mit dem Metallpulverspritzguss hochporöse, endkonturnahe NiTi-Bauteile herzustellen. Als Platzhalter wurde bevorzugt NaCl verwendet. Mit Hilfe einer Warmpresse wurde der Prozess zunächst für kleine Feedstockmengen optimiert. Poröse, zylinderförmige NiTi-Bauteile mit Gesamtporositäten von 30-70%, Porengrößen von 125-500 µm, gezielt irregulären und sphärischen Porenformen und unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen wurden hergestellt. Im Anschluss wurden die ermittelten Verfahrensparameter erfolgreich auf den Spritzguss übertragen. Die hergestellten Bauteile zeigten eine hohe Formtreue und der maximale Platzhaltergehalt lag beim Metallpulverspritzguss bei 60 Vol. %.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit war eine ausführliche, anwendungsnahe Charakterisierung der porösen NiTi-Bauteile. Es wurden die chemischen Verunreinigungsgehalte und das Umwandlungsverhalten untersucht. Hierbei wurde die gute Reproduzierbarkeit des Prozesses nachgewiesen. Bei der mechanischen Charakterisierung der NiTi-Proben wurde in Stauchungsversuchen der Einfluss der Porosität (Anteil, Porenform und -größe), des Ni-Gehalts der Bauteile und unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf das Verformungsverhalten ermittelt. Es zeigte sich das große Potential der porösen Legierung für Dämpfungs- und Energieabsorptionsanwendungen. Hervorzuheben sind die knochenähnlichen mechanischen Eigenschaften des NiTi, die den Werkstoff für Implantatanwendungen attraktiv machen. Durch zusätzliche Ermüdungsversuche wurden die Dauerfestigkeit und die Langzeitstabilität der Formgedächtniseigenschaften bewertet. Der Formgedächtniseffekt in den porösen Bauteilen konnte hierbei noch nach Zyklenzahlen $> 4 \cdot 10^6$ in Dauerfestigkeitsversuchen und nach $> 2 \cdot 10^5$ Zyklen in Ermüdungsversuchen selbst bei hohen Verformungen nachgewiesen werden.

Zur Bewertung von porösem NiTi als Implantatwerkstoff wurden Zellkulturexperimente mit humanen mesenchymalen Stammzellen durchgeführt. Hierbei konnte sowohl der Einfluss der Porosität als auch unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen auf die Biokompatibilität herausgearbeitet werden. Poröse NiTi-Proben im Zustand as-sintered zeigten sich als begünstigt, sowohl hinsichtlich einer guten Proliferation und Viabilität der Zellen als auch im Hinblick auf eine geringe Ni-Freisetzung aus den porösen Proben. Die Ergebnisse waren sehr viel versprechend und vergleichbar mit Referenzmaterialien wie Titan technischer Reinheit und Ti-6Al-4V. Korrosionsversuche an porösen NiTi-Proben zeigten des Weiteren Ergebnisse, die vergleichbar zu Titan und Ti-6Al-4V und besser als dichtes NiTi waren.

Der in dieser Arbeit entwickelte Prozess wurde zusätzlich erfolgreich auf die endkonturnahe Herstellung poröser Ti- und Ti-6Al-4V-Bauteile übertragen. Ausblickend wurden ternäre Ti(Ni,Cu)-Legierungen mit einer definierten Porosität über Warmpressen und in ihrer Porosität gradierte Ti-Bauteile über Metallpulverspritzguss hergestellt.

Abstract

Powder metallurgy of highly-porous NiTi alloys for implant and damping applications

Shape-memory alloys are characterised by highly reversible shape changes. The fundamental scientific principles responsible for this behaviour are thermally or stress-induced phase transformations. In particular, NiTi has a high potential to use this unique material property for biomedical and engineering applications. Highly porous NiTi combines the shape-memory properties with the material specific properties of porous metal structures.

In this work, a method was developed to produce highly porous, net-shape NiTi parts by the combination of the space-holder method with the metal injection moulding process. As a space-holder, NaCl was used preferentially. By means of a warm-pressing, the process was optimized for small feedstock amounts first. Porous, cylindrical NiTi parts were produced with porosities in the range of 30-70 vol.%, pore-sizes of 125-500 μm , directed angular or spherical pore-shapes and different transformation temperatures. Subsequently, the determined process parameters were transferred to injection moulding. The sintered parts showed a high contour accuracy and the maximum space-holder content for the MIM process was 60 vol.%.

The second focus of this work was a detailed and application oriented characterisation of the porous NiTi parts. The impurity contents and the phase transformation behaviour were determined. Thereby, the reproducibility of the process turned out to be very promising. For mechanical characterisations of the NiTi samples, the influence of total porosity, pore-size and pore-shape, Ni content and different thermal treatments on the deformation behaviour of the samples was examined in compression tests. With that, the high potential of the porous alloy for damping and energy-absorbing applications was shown. The bone-like mechanical properties of the samples making the material attractive for implant applications were additionally pointed out. In additional fatigue tests, the fatigue resistance and the long-term stability of the shape-memory properties were evaluated. Here, the shape-memory effect of the porous parts were demonstrated after $> 4 \cdot 10^6$ cycles in fatigue resistance tests and for high deformation after $> 2 \cdot 10^5$ cycles in fatigue-like tests.

To evaluate the porous NiTi for implant applications, cell culture experiments with human mesenchymal stem cells were conducted. Here, the influence of porosity and different surface treatments on the biocompatibility was extracted. Porous NiTi samples in the as-sintered state showed the best properties concerning the proliferation of the cells and the Ni-release of the samples. Those results were very promising and comparable to reference materials such as pure Titanium and Ti-6Al-4V. Corrosions tests of the porous samples showed additionally results comparable to Titanium and Ti-6Al-4V and better than for dense NiTi.

Furthermore, the method was transferred to produce net-shape porous Titanium and Ti-6Al-4V parts. Perspectively, ternary Ti(Ni,Cu) with a defined porosity by warm-pressing and Titanium parts with a graded porosity by metal injection moulding were produced.

Inhalt

Kurzfassung	I
Abstract	II
Inhalt.....	III
Abkürzungen	V
Fachbegriffe	VIII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis.....	XVII
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Grundlagen	4
2.1 Formgedächtnislegierungen und die Legierung NiTi.....	4
2.2 Verfahrenstechnik.....	15
2.2.1 Herstellung poröses NiTi in der Literatur.....	15
2.2.2 Pulvermetallurgie mit Platzhalter	19
2.3 Anwendungsnahe Charakterisierung.....	25
2.3.1 Implantatanwendung	26
2.3.2 Dämpfung und Energieabsorption.....	35
3 Experimenteller Teil	40
3.1 Verfahrenstechnik.....	40
3.1.1 Ausgangswerkstoffe	40
3.1.2 Sintern von Pulverschüttungen	44
3.1.3 Formgebung durch Warmpressen.....	46
3.1.4 Formgebung mit Hilfe des Metallpulverspritzgusses.....	47
3.1.5 Homogenisierung der Ausgangsmaterialien	48
3.1.6 Einspritzen des Feedstocks.....	50
3.1.7 Teilentbinderung mit Hilfe des Wickprozesses.....	54
3.1.8 Platzhalterentfernung	55
3.1.9 Thermische Entbinderung und Sintern.....	56
3.1.10 Wärmebehandlung	57
3.1.11 Heißisostatisches Pressen (HIP).....	57
3.2 Allgemeine Analysen und Messverfahren	58
3.2.1 Charakterisierung der Ausgangspulver.....	58
3.2.2 TG/DTA Analysen zur Ermittlung der Entbinderungsparameter	59
3.2.3 Dichte-/Porositätsbestimmungen	60
3.2.4 Chemische Analyse zur Bestimmung der Verunreinigungen.....	62
3.2.5 DSC zur Bestimmung der Umwandlungsverhalten	63
3.2.6 Metallographische Präparation / Lichtmikroskopie.....	64
3.2.7 Mikrostrukturuntersuchung: Rasterelektronenmikroskop (REM)	65
3.2.8 Mikrostrukturuntersuchung: Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)	66
3.2.9 Oberflächenanalyse: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	66
3.2.10 Oberflächenanalyse: Sekundärionen-Massenspektroskopie	67

Inhalt

3.3	Mechanische Charakterisierung	67
3.3.1	Weggeregelte statische Druckversuche	68
3.3.2	Weggeregelte zyklische Druckversuche	70
3.3.3	Ermüdung der pseudoelastischen Eigenschaften	74
3.3.4	Dynamische Belastungsversuche an porösem NiTi	75
3.4	Oberflächenbehandlungen und Zellkulturversuche	76
3.4.1	Oberflächenbehandlungen der porösen NiTi-Proben	77
3.4.2	Zellkulturversuche	81
3.4.3	Ni-Freisetzung - Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	82
3.4.4	Korrosion	82
4	Ergebnisse und Diskussion	84
4.1	Optimierung der Verfahrenstechnik	84
4.1.1	NiTi-Pulver	84
4.1.2	Pulverschüttungen	88
4.1.3	Platzhalter	89
4.1.4	Einstellen des optimalen Binderanteils	97
4.1.5	Warmpressen	98
4.1.6	Optimierung der Sintertemperatur	100
4.1.7	Metallpulverspritzguss	102
4.2	Mikrostruktur, Chemie, Umwandungsverhalten	106
4.2.1	Porosität	107
4.2.2	Verunreinigungsgehalte	111
4.2.3	DSC	114
4.3	Mechanische Eigenschaften	118
4.3.1	Statische Druckversuche	118
4.3.2	1-Wege-Effekt	126
4.3.3	Pseudoelastizität	133
4.3.4	Energiedissipation bei der Pseudoelastizität	145
4.3.5	Ermüdung der Pseudoelastizität	148
4.4	Biologische Eigenschaften von pulvermetallurgischem, porösem NiTi	154
4.4.1	Einfluss der NiTi-Partikelgröße auf die Biokompatibilität	154
4.4.2	Einfluss der Porosität auf die Biokompatibilität	157
4.4.3	Einfluss der Oberflächenbehandlungen auf die Biokompatibilität	159
4.4.4	Korrosionsbeständigkeit poröses NiTi	166
4.5	Bewertung poröses NiTi für Implantatanwendung	168
4.6	Bewertung poröses NiTi für Energieabsorption und Dämpfung	173
5	Ausblick	178
5.1	Ti(Ni,Cu) als ternäre Formgedächtnislegierung	178
5.2	2-Komponentenspritzguss von porösem Titan	180
6	Zusammenfassung	185
7	Literatur	189

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ALD	Atomic layer deposition - Atomlagen Abscheidung
AS	as-sintered - nach dem Sintern
at. %	Atomprozent
BSE	backscattered electrons - Rückstreuelektronen
CS	combustion synthesis - Entzündungssynthese (vgl. SHS)
CVD	chemical vapor deposition - Chemische Gasabscheidung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential-Thermo-Analyse
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis, energiedispersive Röntgenanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
1WE	1-Wege-Effekt
Fa.	Firma
FG	Formgedächtnis
FGE	Formgedächtniseffekt
FGL	Formgedächtnislegierung
FZJ	Forschungszentrum Jülich
HIP	Heißisostatisches Pressen
hMSC	Humane mesenchymale Stammzellen
IEF-1	Institut für Energieforschung - 1 (Forschungszentrum Jülich)
IEF-2	Institut für Energieforschung - 2 (Forschungszentrum Jülich)
Me	Metall
MIM	Metal-Injection-Moulding, Metallpulverspritzguss
NT	NiTi (Probenbezeichnung)
PE	Pseudoelastizität
PE	Polyethylen
PH	Platzhalter
PIII	Plasma-Immersionen-Ionen-Implantation
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Pulverschüttung (Probenbezeichnung)
PVD	physical vapor deposition - physikalische Gasabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SFB 459	Sonderforschungsbereich 459
SHS	self-propagating high-temperature synthesis - selbst fortpflanzende Hochtemperatur-Synthese
TDMAT	Tetrakis-dimethylamino Titan ($\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$)
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TG	Thermogravimetrie
Ti64	Ti-6Al-4V (Probenbezeichnung)
TOF-SIMS	Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectroscopy - Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie
Vol. %	Volumenprozent
WP	Warmpressen
Gew. %	Gewichtsprozent
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy - Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
ZAT	Zentralabteilung Technologie (Forschungszentrum Jülich)
ZCH	Zentralabteilung Chemie (Forschungszentrum Jülich)
2WE	2-Wege-Effekt

Abkürzungen

A_E	Energieeffizienz
A_F	Austenitend-Temperatur
A_P	Austenitpeak-Temperatur
A_S	Austenitstart-Temperatur
B19	Orthorombische Zwischenphase des Ti(Ni,Cu)
B19'	Monokline Tieftemperaturphase des NiTi
B2	Kubische Hochtemperaturphase des NiTi
d_{10}, d_{50}, d_{90}	Partikelgröße, bei denen 10 Vol.%, 50 Vol.% bzw. 90 Vol.% der gesamt gemessenen Partikel kleiner als der jeweilige Wert ist
$E_{abs.}$	Absorbierte Energie
E_D	Durchbruchspotential
$E_{diss.}$	Dissipierte Energie
$E_{el.abs.}$	Elastisch absorbierte Energie
F	Faraday Konstante
G	Freie Enthalpie
grad.	gradiert (Probenbezeichnung)
h	Höhe einer Probe
h_0	Ausgangshöhe einer Probe
I	Stromstärke
I_D	Stromstärke beim Durchbruchspotential E_D
K_C	Gleichgewichtskonstante
l	Länge einer Probe
l_0	Ausgangslänge einer Probe
M	Atommasse
M_D	Temperatur, oberhalb derer keine spannungsinduzierte Martensitbildung mehr möglich ist
M_F	Martensitend-Temperatur
M_P	Martensitpeak-Temperatur
m_p	Masse der Probe
M_S	Martensitstart-Temperatur
n	Ganze Zahl
P	Kapillardruck
$P_{ges.}$	Gesamtporosität
$P_{geschl.}$	Geschlossene Porosität
$P_{iw.}$	Porosität im Wasser
P_k	Kapillardruck (Washburn Gleichung)
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
P_{offen}	Offene Porosität
ppb	parts per billion - Teile pro Milliarde (10^{-9})
ppm	parts per million - Teile pro Million (10^{-6})
r	Radius der Probe
r_k	Kapillarradius (Washburn Gleichung)
R_P	Konventionelle Streckgrenze
R-Phase	Trigonale Zwischenphase des NiTi
R_T	Mechanische Spannung, bei der sich Martensit bildet
T	Temperatur
t	Zeit
T_0	Thermodynamische Gleichgewichtstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_S	Schmelztemperatur
v	Verformungsgeschwindigkeit in Druckversuchen
V_{Binder}	Volumen des Binders
x	Radius des Sinterhalses
z	Wertigkeit eines Metallions
ΔG	Differenz der freien Enthalpie
ΔG	Umgesetzte Masse (Faraday'sches Gesetz)
ΔT	Temperaturdifferenz

Abkürzungen

σ_s	Oberflächenspannung (Washburn Gleichung)
Ψ	Spezifische Dämpfungskapazität
α	Niedertemperaturphase (NiTi)
α^+, α^-	Entzwillingter Martensit
β	Hochtemperaturphase (NiTi)
$\dot{\epsilon}$	Verformungsrate
$\epsilon_{0,2}$	0,2%-Druckfestigkeit
ϵ_{25}	Stauchung der porösen Probe um 25% der Initiallänge
ϵ_{50}	Stauchung der porösen Probe um 50% der Initiallänge
ϵ_D	Stauchung der porösen Proben bis zur Verdichtung
$\epsilon_{entl.}$	Elastischer Anteil der Stauchung beim Entlasten der porösen Proben
$\epsilon_{irrev.}$	Irreversible, plastische Verformung
$\epsilon_{rev.}$	Reversible Formänderung (durch Pseudoelastizität oder 1WE)
ϵ_{2W}	Reversible Formänderung durch den 2-Wege-Effekt
γ	Oberflächenspannung
η	Viskosität
φ	Benetzungswinkel
ρ	Konkave Krümmung des Sinterhalses
ρ_b	Dichte des Bulkmaterials
ρ_{inf}	Dichte der mit Wasser infiltrierten Probe
ρ_P	Dichte Probe
σ_{25}	25%-Druckfestigkeit
σ_{50}	50%-Druckfestigkeit
σ_{PI}	Plateauspannung bei Stauchung poröser Proben

Fachbegriffe

Zum besseren Verständnis werden die in dieser Arbeit verwendeten biomedizinischen Fachbegriffe erläutert. Hierbei handelt es sich nicht um festgelegte Definitionen.

Allergie	Überschießende Abwehrreaktion des Immunsystems auf normalerweise harmlose Umweltstoffe; symptomatisch sind entzündliche Prozesse.
Angiologie	Teilgebiet der Inneren Medizin, das sich mit Gefäßerkrankungen beschäftigt.
Aspiration	In der Medizin: Ansaugen von z.B. Flüssigkeiten mit einer Spritze oder ähnlichem.
biokompatibel	Verträglichkeit eines Werkstoffs in einem biologischen System, ohne toxische oder gesundheitsgefährdende Effekte hervorzurufen.
Cytokin	Protein, das regulierende Funktionen für das Wachstum und die Differenzierung von Körperzellen ausübt.
Endoprothese	Dauerhaft im Körper verbleibendes Implantat.
Endost	Innere Knochenhaut zur Trennung des Knochens vom Knochenmark.
Fibroblasten	Bindegewebszellen
Gastroenterologie	Teilgebiet der Inneren Medizin, das sich mit dem Magen-Darm-Trakt beschäftigt.
hMSC	Humane mesenchymale Stammzellen; entstammen dem Knochenmark eines erwachsenen Spenders und können zu anderen Zellen (z.B. Knochenzellen) differenzieren.
Implantat	Ein im Körper eingepflanztes, medizinisch funktionales Material.
<i>in vitro</i>	im Reagenzglas; im Zellkulturversuch
<i>in vivo</i>	im Körper eines Lebewesens; hier: Tierversuche
Kardiologie	Medizinische Lehre vom Herzen.
karzinogen	Krebserregend
Kollagen	Faserbildendes Strukturprotein, organischer Bestandteil des Knochens.
Kompakta	Dichtes, festes Knochengewebe (auch Kortikalis), das die äußere Schicht des Knochens bildet.
minimal-invasiv	Verursachung möglichst kleiner Verletzungen von Haut und Weichteilen während einer Operation durch Vermeidung einer invasiven, offenen Operation.
Osseointegration	Struktureller und funktioneller Verbund zwischen Implantat und Knochen.
Osteoblasten	Knochen bildende Zellen
osteoinduktiv	Förderung der Knochenneubildung über das natürliche Maß hinaus.
Periosteum	Knochen bedeckende bindegewebige Hülle, die den Knochen mit Nährstoffen versorgt.
Proliferation	Vermehrung von Zellen
Spongiosa	Schwammartig aufgebaute Knochensubstanz aus feinen Knochenbälkchen.
Stent	Implantat, das in bestimmte Organe eingebracht wird, um ihre Wandung abzustützen, z.B. zur Erweiterung von Blutgefäßen
stress-shielding	Spannungsabschirmung. Störung des Gleichgewichts zwischen spannungsinduziertem Auf- und Abbau des Knochengewebes durch unangepasste Steifigkeit eines Implantats.
Urologie	Teilgebiet der Medizin, das sich mit den Harn bildenden und Harn leitenden Organen beschäftigt.
zytotoxisch	Zellschädigend

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G der Tieftemperaturphase α und der Hochtemperaturphase β . Die Phasenumwandlung beginnt nach einer Unterkühlung ΔT bei der Martensitstart-Temperatur M_S [Fre05].	5
Abbildung 2.2: Zusammenhang der charakteristischen Umwandlungstemperaturen und der Volumenanteile von Hochtemperatur- und Tieftemperaturphase [Muh97].	6
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Einwegeffekts (1WE) [Fre05].	7
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des intrinsischen 2-Wege-Effekt (2WE) [Fre05].	8
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Pseudoelastizität (PE) [Fre05].	9
Abbildung 2.6: Strukturelle Änderung der Kristallstrukturen während der Phasenumwandlungen für NiTi (nach [Ots99]).	9
Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Systems Ni-Ti [Fre05, Mas96]. Der Bereich, in dem allein die NiTi-Phase existiert, ist schraffiert dargestellt. Die Schmelzpunkte von reinem Ti, reinem Ni und von $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ sind durch Pfeile hervorgehoben.	10
Abbildung 2.8: Einfluss des Ni-Gehalts auf die Phasenumwandlungstemperaturen M_S und M_P [Kha02].	11
Abbildung 2.9: a.) Modifizierter Teilausschnitt aus dem binären Phasendiagramm nach [Bas74]. b.) ZTU-Diagramm zur Entstehung metastabiler und stabiler Ni-reicher Ausscheidungen für eine $Ni_{52}Ti_{48}$ -Legierung nach [Nis86].	12
Abbildung 2.10: Verzerrung des austenitischen Gitters durch linsenförmige Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen.	12
Abbildung 2.11: a.) Phasenumwandlungen im System $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$. b.) Phasenabfolge bei sinkender Temperatur von $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ -Legierungen zwischen $x = 0$ und $x = 15$ [Miy96].	14
Abbildung 2.12: a.) Martensitstart-Temperatur M_S in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt in $Ti_yNi_{45-y}Cu_5$ und Ti_yNi_{50-y} [Mob90]. b.) Hysteresebreite von Ti(Ni,Cu)-Legierungen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt [Due90].	15
Abbildung 2.13: Wirtschaftliche Anwendungsbereiche verschiedener Fertigungsverfahren in Abhängigkeit der Stückzahlen und der Komplexität der Bauteile.	20
Abbildung 2.14: Unterteilung des Sinterprozesses in die drei Stadien: Kontaktbildung, Schwindungsstadium und Endstadium [Sch88].	24
Abbildung 2.15: Darstellung des Sinterprozesses am Zwei-Teilchen-Modell [Sch92].	24
Abbildung 2.16: a.) Darstellung des Knochenaufbaus. b.) Schema zum Einwachsen von Zellen und Blutgefäßen in eine poröse Implantatstruktur [Win98].	28
Abbildung 2.17: Vergleich der Festigkeiten und der E-Moduli verschiedener Implantatmaterialien mit natürlichem Knochen (Kortikalis). Bei den Festigkeiten handelt es sich um Zugfestigkeiten mit Ausnahme der mit * (Druckfestigkeit) gekennzeichneten Werkstoffe (nach [Win02]).	29
Abbildung 2.18: Definition der dissipierten Energie (a.) und der elastischen Verformungsenergie (b.) für pseudoelastisches NiTi. Der Quotient der doppelten dissipierten Energie und der elastischen Verformungsenergie in Druckversuchen wird hierbei definiert als die spezifische Dämpfungskapazität Ψ (nach [Pre04]).	37
Abbildung 2.19: Ermittlung von Kenngrößen aus Druckversuchen an porösen Metallen (nach [Ash04]).	38
Abbildung 2.20: Absorbierte Energie bis zur Verdichtung pro Volumen in Abhängigkeit der Plateauspannung (σ_{25}) für kommerziell erhältliche Metallschäume [Ash04].	38
Abbildung 3.1: a.) Schematische Prozessdarstellung zur Herstellung sphärischer Salzpartikel. b.) REM-Aufnahmen des sphärischen NaCl einer Partikelgröße im Bereich von 400 μm [Goo07].	42
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Versuche zur Herstellung von NiTi-Proben verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten durch die Sinterung von Pulverschüttungen ohne Platzhalter.	45
Abbildung 3.3: Proben für Zellkulturversuche, die mit Hilfe von Pulverschüttungen hergestellt wurden (PS-NT3-4).	45
Abbildung 3.4: Skizze der modifizierten Warmpresse P/O/Weber, 10H, $\varnothing 12 mm$. a.) Aufbau der Warmpresse vor dem Pressvorgang. b.) Pressvorgang mit einer Maximallast von 12,5 kN.	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung hochporöser NiTi-Proben mittels MIM: 1. Homogenisierung der Ausgangsmaterialien, 2. Metallpulverspritzguss, 3. Teilentbinderung, 4. Entsalzung der Bauteile, 5. Thermische Entbinderung und Sinterung.	48
Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Feedstocks nach German [Ger97] mit Erweiterung unter Berücksichtigung der verwendeten Platzhalter	49
Abbildung 3.7: Verwendete MIM-Anlagen. a.) Arburg Allrounder CMD 270, b.) Arburg 370U 2K allrounder 700-100-100.	50
Abbildung 3.8: Einspritzvorgang im MIM-Prozess. a.) Aufdosieren der Masse. b.) Einspritzen der Masse.	51
Abbildung 3.9: Technische Zeichnung eines MIM-Zylinders, der mit MIM-NT2 hergestellt wurde.	52
Abbildung 3.10: Technische Zeichnung der MIM-Form, mit der gleichzeitig zwei unterschiedliche Druckproben und eine Bioscheibe hergestellt werden können.	53
Abbildung 3.11: Technische Zeichnung der MIM-Hülsegeometrie, mit der gradiert poröse Ti-Bauteile hergestellt wurden.	53
Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs zur Herstellung gradiert Bauteile über MIM mit Hilfe von Einlegeteilen. a.) Erster Spritzvorgang, bei dem durch Einlegen eines Stifts in das Werkzeug zu einer Seite geschlossene Hülseformen hergestellt werden können. b.) Zweiter Spritzvorgang mit neuem Feedstock, bei dem in das erste Bauteil (bearbeiteter Grünling, Bauteil von Hand um 180° gedreht) die Masse eingespritzt wird.	54
Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Sinterung der porösen NiTi-Proben.	56
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Herstellung von dichten NiTi-Halbzeugen mit Hilfe des heißisostatischen Pressens (HIP).	58
Abbildung 3.15: Typischer Verlauf einer DSC-Messung einer porösen NiTi-Probe mit einem einstufigen Umwandungsverhalten.	64
Abbildung 3.16: Universalprüfmaschine Instron-8801 mit Klimakammer. a.) Übersichtsaufnahme. b.) Detailansicht des Stauchungsbereichs.	68
Abbildung 3.17: Typischer statischer Druckversuch mit Darstellung der ermittelten Kenngrößen.	69
Abbildung 3.18: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms zur Ermittlung des 1WE.	70
Abbildung 3.19: Darstellung zur quantitativen Ermittlung von Kenngrößen des 1WE.	71
Abbildung 3.20: Versuchsablauf zur Ermittlung der Pseudoelastizität und zur Messung der internen Hysterese-Schleifen.	72
Abbildung 3.21: Darstellung der dissipierten und elastisch absorbierten Energien in Abhängigkeit der Vorstauchungen und der Hysteresegröße am Beispiel unterschiedlicher Messkurven. a.) 4%-Stauchung mit Hysterese ohne interne Zyklen. b.) 16%-Stauchung mit vollständiger Entlastung und anschließender Belastung der Probe. c.) 10%-Stauchung mit zyklischer Entlastung zur Aufzeichnung der internen Hysterese. d.) 1%-Hysterese nach unterschiedlichen Vorstauchungen der Probe.	73
Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der weggeregelten Ermüdungsversuche der Pseudoelastizität bei einer Stauchung um 4%.	74
Abbildung 3.23: Darstellung der Ermüdungsversuche nach einer Vorstauchung von 16% und einer zyklischen Belastung um 4%.	75
Abbildung 3.24: Auszug aus Ellingham-Diagramm mit den Reaktionen $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$ und $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$. Die gestrichelten Linien zeigen die Sauerstoffpartialdrücke, die nötig sind, um Ni bzw. Ti bei 600°C zu oxidieren.	78
Abbildung 3.25: Darstellung der NiTi-Oberfläche nach der Behandlung mit H_2O_2 und NaOH [Wu08b].	79
Abbildung 3.26: Schemaskizze zum Ablauf des ALD-Prozesses (nach [Mau08]).	80
Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der Reaktionen während der TiN Beschichtung mit Hilfe von ALD (nach [Mau08]).	80
Abbildung 3.28: Schemaskizze der Korrosionsmessungen.	83
Abbildung 3.29: Typische Korrosionsmessung mit Bestimmung der a.) Durchbruchsspannung E_D (lineare Darstellung) und b.) des Passivstroms I_D bei Erreichen der Durchbruchsspannung E_D (logarithmische Darstellung).	83
Abbildung 4.1: REM-SE-Aufnahmen unterschiedlicher verwendeter Pulverfraktionen des NiTi-Pulvers. a.) NiTi6 (gesichtet auf eine Fraktion < 25 µm). b.) NiTi5 (gesichtet auf eine Fraktion 25-45 µm).	84
Abbildung 4.2: Herauslösen des Platzhalters NaCl aus Proben mit 70 Vol.% NaCl.	85

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.3: REM-SE-Aufnahmen. Vergleich des a.,b.) NANOVAL-Pulvers (NiTi5) mit dem c.,d.) TLS-Pulver (NiTi2). Die unregelmäßigere Form mit zahlreichen Satellitenbildungen und Hohlstrukturen wird beim NANOVAL-Pulver deutlich.	86
Abbildung 4.4: Vergleich der C- und O-Verunreinigungsgehalte der am Institut (IEF-1) untersuchten NANOVAL-Pulver und TLS-Pulver mit zusätzlicher Darstellung des Partikelgrößeneinflusses. Pulver der unterschiedlichen Partikelgrößen wurden aus gleichen Ausgangsmaterialien verdüst.	87
Abbildung 4.5: Versuche zur Herstellung von endkonturnahen NiTi-Rohren mittels HIP zur Verwertung der Grobfraction des NiTi-Pulvers > 45 µm. a.) Die hohe Formtreue der Rohre und eine spröde, C-reiche Übergangsschicht (< 50 µm) zwischen dem NiTi-Material und der Edelstahlkapsel ermöglichen nach dem HIP-Zyklus das Auspressen des Innenrohrs. b.) NiTi-Rohre entformt und nachbearbeitet.	88
Abbildung 4.6: Lichtmikroskopie oberflächennaher Querschnitte von a.) PS-NT1-1-polier, b.) PS-NT1-2, c.) PS-NT2-3, d.) PS-NT3-4.	88
Abbildung 4.7: Oberflächenprofile gesinterter Pulverschüttungen. a.) PS-NT1-1-polier, b.) PS-NT1-2, c.) PS-NT2-3, d.) PS-NT3-4.	89
Abbildung 4.8: TG-Messungen der 2. Binderkomponente PE520 im Vergleich zum Platzhalter PMMA unter Argon (Aufheizrate 1 K/min). Zum Vergleich ist die Temperatur des Wickprozesses eingezeichnet, bei der die 1. Binderkomponente Licowax C über Kapillarkräfte aus dem Bauteil gezogen wird.	90
Abbildung 4.9: Mikrostruktur (Lichtmikroskopie) der Probe WP-NT2-II, bei der PMMA als Platzhalter verwendet wurde.	91
Abbildung 4.10: a.) Löslichkeit von NaCl und Saccharose in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. b.) Oberflächenenergie von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [Bau96].	92
Abbildung 4.11: Mikrostruktur (Lichtmikroskopie) einer gesinteren porösen Probe, hergestellt mit Saccharose als Platzhalter (WP-NT2-I).	93
Abbildung 4.12: REM-SE-Aufnahmen der verwendeten NaCl-Platzhalter. a.) NaCl-125-250, b.) NaCl-355-500, c.) NaCl-400.	94
Abbildung 4.13: Salzverlust der teilentbinderten Proben in Abhängigkeit der Zeit und der Platzhalter. a.) Salzverlust in Abhängigkeit der Zeit bei RT, b.) Salzverlust in Abhängigkeit der Zeit bei 80°C.	95
Abbildung 4.14: Mikrostrukturelle Entwicklung (Tisch-REM FEI Phenom) des Prozesses mit NaCl als Platzhalter am Beispiel der Probe WP-NT5-c. a.) Ausgangswerkstoffe: NiTi-Pulver (NiTi5) und kubische NaCl-Kristalle (NaCl-355-500). b.) Grünling, c.) Teilentbindertes Bauteil, d.) Entsalzte Probe, e.) Gesintertes Bauteil.	96
Abbildung 4.15: Vergrößerung der entscheidenden Prozessschritte (Tisch-REM FEI Phenom). a.) Grünling b.) Teilentbindertes Bauteil c.) Entsalztes Bauteil.	96
Abbildung 4.16: Klopfdichte in Abhängigkeit des NaCl-Gehalts. a.) Einfluss der NiTi-Pulverfraktion, b.) Einfluss der Platzhaltergröße, d.) Einfluss der Platzhalterform.	98
Abbildung 4.17: a.) Gründichte und b.) Binderverlust in Abhängigkeit der Platzhalter.	99
Abbildung 4.18: a.) NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität, bei gleichem NiTi-Pulver NiTi5, hergestellt über das Warmpressen. b.) Warmgepresste, poröse Proben aus unterschiedlichen Werkstoffen (NiTi, Ti, Ti-6Al-4V) mit einem konstanten Platzhalteranteil von 60 Vol.% NaCl-355-500.	99
Abbildung 4.19: a.) Proben für Zellkulturversuche nach dem Warmpressen, die im Zustand asintered nicht weiter nachbearbeitet werden mussten. b.) Drahterodierte, oberflächenbehandelte Zylinder für Druckversuche (h = 8mm, Ø = 7 mm).	100
Abbildung 4.20: Mikrostrukturen (Lichtmikroskopie) in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei konstanter Haltezeit (10h). a.) Mikroporositäten der Proben WP-NT6-A gesintert bei 1230°C, 1240°C und 1250°C. b.) Mikroporositäten der Proben WP-NT5-a gesintert bei 1250°C, 1260°C und 1270°C.	101
Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Porosität von der Sintertemperatur der Proben WP-NT5-a und WP-NT6-A bei einer konstanten Haltezeit von 10h.	101
Abbildung 4.22: a.) Stegporosität in Abhängigkeit der Platzhalterform und -größe und des Platzhalteranteils. b.) Schrumpfung im Durchmesser (leere Symbole) und der Höhe (gefüllte Symbole) in Abhängigkeit der Platzhalterart und des Platzhalteranteils. (Alle Proben gesintert bei 1265°C, 10h: WP-NT5a, WP-NT5-b, WP-NT5-c, WP-NT5-e, WP-NT5-f, WP-NT5-h, WP-NT5-i).	102
Abbildung 4.23: Einfluss des maximalen Einspritzdrucks auf die Gründichte der Bauteile am Beispiel der MIM-NT2 Proben.	103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.24: MIM-NT2 Proben (langer Zylinder) nach unterschiedlichen Prozessschritten.	104
Abbildung 4.25: Unterschiedliche MIM-Geometrien im Grünzustand und nach dem Sintern (MIM-NT2).	104
Abbildung 4.26: Porenanalyse am Beispiel eines langen MIM-NT2 Zylinders in Abhängigkeit der Probenposition. a.) Darstellung der unterschiedlichen Probenpositionen. b.) Auswertung der bildanalytischen Porenanalyse des Zylinders in Abhängigkeit der Position (Mittelung über je 5 Bilder).	105
Abbildung 4.27: Schliffbilder der porösen Proben: a.) WP-NT5-b, b.) WP-NT5-c, c.) WP-NT5-e, d.) WP-NT5-f, e.) WP-NT5-h, f.) WP-NT5-i, g.) WP-Ti-1, h.) WP-Ti64-1, i.) WP-NTC.	107
Abbildung 4.28: REM-SE-Aufnahmen von Bruchflächen a.) WP-NT5-b, b.) WP-NT5-f, c.) WP-NT5-l.	108
Abbildung 4.29: Lichtmikroskopie - Einfluss des NiTi-Pulvers auf die Sinteraktivität und die Mikroporosität. a.) WP-NT4-2, 1250°C, 10h (TLS Pulver NiTi4), b.) MIM-NT2, 1250°C, 10h (TLS Pulver NiTi2), c.) WP-NT5-c, 1265°C, 10h (NANOVAL Pulver NiTi5).	108
Abbildung 4.30: Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Porenkanaldurchmesser (Hg- Porosimetrie). a.) Einfluss des Platzhalteranteils, b.) Einfluss der Platzhalterform, c.) Einfluss der Platzhaltergröße, d.) Einfluss des Werkstoff und somit des Sintergrads.	109
Abbildung 4.31: REM-Aufnahme eines porösen Titanimplantats (weiß), hergestellt über die PH-Methode ohne Binder, das nach 12 Wochen <i>in vivo</i> vollständig vom Femur (grau) eines Hundes durchwachsen ist. Das Implantat hat eine Gesamtporosität von 60% einer Porengröße 100-700 µm [Ste05].	110
Abbildung 4.32: Entwicklung der O- (a.) und C-Verunreinigung (b.) im Prozess in Abhängigkeit der Gesamtporosität, Porengröße und Porenform.	113
Abbildung 4.33: Entwicklung der Verunreinigungsgehalte im Prozess am Beispiel der Probe MIM-NT2 (Anzahl der Messungen n = 3).	114
Abbildung 4.34: DSC-Analysen der Ausgangspulver, gesichtet auf 25-45 µm, mit unterschiedlichen Ni-Gehalten (NiTi2, NiTi5 und NiTi4).	114
Abbildung 4.35: Vergleich der DSC-Analysen der Ausgangspulver (d., e., f.) mit dem Umwandlungsverhalten der gesinterten Proben (a., b., c.).	115
Abbildung 4.36: Einfluss von Wärmebehandlungen auf das Umwandlungsverhalten der Ni-reichen Proben MIM-NT2 (NiTi2: 50,6 at.% Ni). a.) as-sintered, b.) 900°C 1h, c.) 900°C 1h + 450°C, 1h.	116
Abbildung 4.37: Einfluss von Wärmebehandlungen auf das Umwandlungsverhalten der Ni-reichen Proben am Beispiel von WP-NT5-h (NiTi5: 50,3 at.% Ni). a.) as-sintered, b.) 900°C 1h, c.) 900°C 1h + 450°C, 1h.	116
Abbildung 4.38: Einfluss der Porosität auf das Umwandlungsverhalten der porösen Proben, hergestellt mit dem Pulver NiTi5 (50,3 at.% Ni).	117
Abbildung 4.39: Vergleich des Verformungsverhaltens unter Druck der Werkstoffe Ti-6Al-4V, Titan und NiTi gleicher Porosität und Porengröße (50 Vol.% NaCl-355-500). a.) WP-Ti64-1, b.) WP-Ti-1, c.) MIM-NT2.	119
Abbildung 4.40: Einfluss des Ni-Gehalts auf das Druckverhalten poröser NiTi-Proben mit der gleichen Porosität und der gleichen Porengröße (50 Vol.% NaCl-355-500) bei einer konstanten Temperatur von 37°C. a.) WP-NT4-2, b.) WP-NT5-c, c.) MIM-NT2.	119
Abbildung 4.41: Einfluss der Porenform auf das Druckverhalten von porösem NiTi am Beispiel der Proben: a.) WP-NT5-h und WP-NT5-c und b.) WP-NT5-i und WP-NT5-e bei 37°C.	120
Abbildung 4.42: Einfluss der Porengröße auf das Druckverhalten von porösem NiTi am Beispiel der Proben: a.) WP-NT5-f und WP-NT5-c und b.) WP-NT4-3 und WP-NT4-1 bei 37°C.	121
Abbildung 4.43: Einfluss der Gesamtporosität der porösen NiTi-Proben (alle NiTi5, NaCl-355-500) auf das Verformungsverhalten unter Druck bei 37°C.	121
Abbildung 4.44: a.) Kubisches Modell eines offenporösen Körpers der Kantenlänge L und des Kantenquerschnitts t. b.) Durchbiegung der Zellstege während einer linear-elastischen Deformation [Gib97].	123
Abbildung 4.45: Abhängigkeit des E-Moduls (a.) und von σ_{25} (b.) von der Dichte der porösen NiTi-Proben in einer doppeltlogarithmischen Darstellung (Probenserie WP-NT5-b bis WP-NT5-i).	125
Abbildung 4.46: Darstellung des 1WE der Probe WP-NT5-b. a.) Stauchung bis ca. 12% bei -20°C mit Darstellung des Formrückgangs beim anschließenden Erhitzen auf $T > A_F$. b.) Stauchung bis 50% bei -20°C mit Darstellung des 1WE-Formrückgangs. c.) Auswertung der Ergebnisse aus a. d.) Auswertung der Ergebnisse aus b.	126
Abbildung 4.47: Darstellung des 1WE der Probe WP-NT5-c. a.) Stauchung bis 15% Verformung bei -20°C mit Darstellung des Formrückgangs beim anschließenden Erhitzen auf $T > A_F$. b.)	

Abbildungsverzeichnis

Stauchung bis 50% bei -20°C mit Darstellung des 1WE-Formrückgangs. c.) Auswertung der Ergebnisse aus a. d.) Auswertung der Ergebnisse aus b.	127
Abbildung 4.48: Darstellung des 1WE der Probe WP-NT5-e. a.) Stauchung bis 15% bei -20°C mit Darstellung des Formrückgangs beim anschließenden Erhitzen auf $T > A_F$. b.) Stauchung bis 50% bei -20°C mit Darstellung des 1WE-Formrückgangs. c.) Auswertung der Ergebnisse aus a. d.) Auswertung der Ergebnisse aus b.	128
Abbildung 4.49: Vergleich des 1WE ε_{1WE} der Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c und WP-NT5-e in Abhängigkeit der maximalen Verformung des Zyklus ε_{max}	128
Abbildung 4.50: Schematische Darstellung der komplexen porösen NiTi-Struktur mit unterschiedlichen Wandstärken und Ausrichtungen der Sinterstege.	129
Abbildung 4.51: Schematisches Verformungsverhalten des porösen NiTi. a.) Verformung einer Porenlage der porösen Struktur durch geringe Kräfte mit vollständig reversibler Formrückbildung (1WE). b.) Irreversible Verformung einer Porenlage durch höhere Kräfte (bei höheren Gesamtstauchungen), bei denen einzelne Sinterstege brechen und plastisch verformen.	130
Abbildung 4.52: a.) Darstellung der niedrigen Spannungsplateaus am Anfang der Deformation der hochporösen Proben (WP-NT5-c, WP-NT5-e) nach hohen Gesamtstauchungen am Beispiel der Probe WP-NT5-e. b.) Vergleich des 1WE, ε_{1WE} der Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c und WP-NT5-e in Abhängigkeit der maximalen Verformung des Zyklus ε_{max} . nach Herausrechnen der niedrigen Spannungsplateaus bei den Proben WP-NT5-c und WP-NT5-e.	131
Abbildung 4.53: Schematische Erklärung der ausgeprägten reversiblen Deformationen der hochporösen NiTi-Proben selbst nach hohen Gesamtstauchungen und der flachen Spannungsplateaus. Einzelne Sinterstege brechen bei hohen Kräften und ungünstigen Spannungsverteilungen, andere ermöglichen dennoch durch Biegungen hohe reversible Formänderungen.	132
Abbildung 4.54: Vergleich des Verformungsverhaltens unter Druck mit zyklischen Entlastungen der Proben WP-Ti64-1, WP-Ti-1 und MIM-NT2 bei einer konstanten Temperatur von 37°C ($v = 0,5$ mm/min).	133
Abbildung 4.55: Darstellung der Reproduzierbarkeit des zyklischen Messprogramms zur Bestimmung der Pseudoelastizität. a.) 4% Zyklus der ersten MIM-NT2 Probe. b.) 16% Belastung mit anschließender vollständiger Entlastung und erneuter Belastung der zweiten MIM-NT2 Probe. c.) Zyklisches Belastungsprogramm mit internen Hysteresen bis 25% Maximalbelastung der dritten MIM-NT2 Probe. d.) Gleichzeitige Darstellung der Messungen der MIM-NT2 Proben 1, 2 und 3. d.) Zyklisches Belastungsprogramm der vierten MIM-NT2 Probe bis zu einer maximalen Stauchung von 60% mit Darstellung der internen Hystereseschleifen bei hohen Stauchungen. (Temperatur = konst. = 37°C, Verformungsgeschwindigkeit = konst. = 0,5 mm/min).	134
Abbildung 4.56: Darstellung der reversiblen Verformung ε_{rev} [%] (Pseudoelastizität) der Probe MIM-NT2 in Abhängigkeit der maximalen Stauchung bei einer konstanten Temperatur von 37°C.	136
Abbildung 4.57: Abhängigkeit des Verformungsverhaltens von NiTi-Proben der gleichen Porosität (50%, 355-500 μm) vom Ausgangspulver und somit des Umwandlungsverhaltens. Bei den Druckversuchen sind zur besseren Veranschaulichung jeweils nur die Zyklen 1, 3 und 5 der gesamten Verformungskurve dargestellt. a.) Verformungszyklen der Proben MIM-NT2 mit Darstellung des DSC-Umwandlungsverhaltens (d.). b.) Verformungsverhalten der Proben WP-NT5-c mit Darstellung des Umwandlungsverhaltens (e.). c.) Verformungsverhalten der Proben WP-NT4-2 mit Darstellung des DSC-Verlaufs (f.).	137
Abbildung 4.58: Darstellung der Reproduzierbarkeit der Messungen an der Probenserie WP-NT5. a.) WP-NT5-b, b.) WP-NT5h und c.) WP-NT5-i. Die Messungen zeigen gleichzeitig, dass die zyklische Belastung keinen Einfluss auf das Verformungsverhalten der Proben hat.	138
Abbildung 4.59: Einfluss der Temperatur auf das Verformungsverhalten unter Druck der Probe WP-NT5-c. a.) Zyklische Belastung bis 50% Maximalstauchung bei -20, 37, 60 und 80°C. b.) Darstellung ausgewählter Hysteresen bei kleinen Belastungen und unterschiedlichen Temperaturen. c.) DSC-Kurve der Probe WP-NT5-c. ($v = \text{konst.} = 0,5$ mm/min).	139
Abbildung 4.60: Vergleich der Proben MIM-NT2 (as-sintered) und der Proben WP-NT5-h (as-sintered und wärmebehandelt). a.) Zyklische Verformung der Proben MIM-NT2 (as-sintered) und WP-NT5-h (as-sintered) bis zu einer maximalen Stauchung von 20%. b.) Zyklische Verformung der Proben MIM-NT2 (as-sintered) und WP-NT5-h (wärmebehandelt: 900°C, 1h, 450°C, 1h) bis 20%. c.) Darstellung der Hysteresen und des Formrückgangs bei geringen Stauchungen der drei untersuchten Proben. d.) DSC-Kurve der Probe MIM-NT2 (as-sintered). e.) DSC-Kurve der Probe WP-NT5-h (as-sintered). f.) DSC-Kurve der Probe WP-NT5-h (900°C, 1h + 450°C, 1h).	140

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.61: Einfluss des Ni-Gehalts der porösen NiTi-Proben MIM-NT2 und WP-NT5-h (jeweils 50 Vol.% Platzhalter) und der Wärmebehandlung auf die reversible Formänderung ε_{rev} (Pseudoelastizität) in Abhängigkeit der maximalen Stauchung.	141
Abbildung 4.62: TEM-Analyse einer Probe der Serie MIM-NT2, as-sintered. a.) Hellfeldaufnahme in niedriger Vergrößerung. b.) Hellfeldaufnahme in hoher Vergrößerung, die zahlreiche homogen verteilte, feine Ni_4Ti_3 -Ausscheidungsteilchen zeigt. c.) Beugungsbild in Richtung der $[012]_{B2}$ -Zonenachse. Die Pfeile verdeutlichen die $1/7 <123>$ -Reflexe, die den Ni_4Ti_3 -Teilchen zugeordnet werden können.	142
Abbildung 4.63: TEM-Analyse einer Probe der Serie WP-NT5-h, as-sintered. a.) Hellfeldaufnahme der martensitischen Mikrostruktur der Probe. b.) Beugungsaufnahme in Richtung der $[100]_{B19'}$ -Zonenachse. Die Indizierung der Reflexe erfolgte nach Kudoh [Kud85].	143
Abbildung 4.64: TEM-Analyse einer Probe der Serie WP-NT5-h, 900°C, 1h, 450°C, 1h. a.) Hellfeldaufnahme bei geringer Vergrößerung. b.) Hellfeldaufnahme einer höheren Vergrößerung, die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungsteilchen (Pfeile) entlang von Korngrenzen zeigt. c.) Beugungsbild in Richtung der Zonenachse $[111]_{B2}$. Die Pfeile im Beugungsbild zeigen die $1/7 <123>$ -Reflexe, die den Ni_4Ti_3 -Teilchen zugeordnet werden können.	144
Abbildung 4.65: a.) Darstellung der elastisch absorbierten Energie und der dissipierten Energie in Abhängigkeit der maximalen Stauchung der Probe MIM-NT2 bei 37°C ($v = 0,5 \text{ mm/min}$). b.) Entwicklung der spezifischen Dämpfungskapazität in Abhängigkeit der maximalen Stauchung.	146
Abbildung 4.66: Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Hysteresegröße bei unterschiedlichen Vorstauchungen / maximalen Stauchungen (ε_{max}) der Probe MIM-NT2 bei 37°C ($v = 0,5 \text{ mm/min}$).	147
Abbildung 4.67: a.) Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Dichte der porösen NiTi-Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c, WP-NT5-d und WP-NT5-e (doppeltlogarithmische Darstellung). b.) Qualitative Darstellung definierter 1%-Hysteresen bei Proben unterschiedlicher Porosität. c.) Darstellung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die dissipierten Energien und das Hystereseverhalten am Beispiel der Proben WP-NT5-d (as-sintered) und WP-NT5-d (900°C, 1h + 450°C, 1h).	147
Abbildung 4.68: Weggeregelte Ermüdung der MIM-NT2 Proben mit gleichzeitiger Darstellung der Reproduzierbarkeit der Messungen. a.) Initiale 4%-Zyklen mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min b.) Ermüdung der Proben mit 43 mm/min mit einer maximalen Zyklenzahl von 230.000. c.) Auswertung der Ermüdungsversuche aus a. und b.	148
Abbildung 4.69: a.) Abhängigkeit der elastisch absorbierten und der dissipierten Energie von der Zyklenzahl. b.) Abhängigkeit der spezifischen Dämpfungskapazität von der Zyklenzahl. (Auswertung der Ergebnisse für die Probe MIM-NT2 aus Abbildung 4.68)	149
Abbildung 4.70: REM-BSE-Aufnahmen einer MIM-NT2 Probe nach 230.000 Zyklen bis 4% Stauchung. a.) Übersichtsaufnahme der porösen Struktur. b.) Vergrößerte Struktur mit Mikroporen als Rissbildner. c.) Höchste Vergrößerung mit Phasenanalyse (schwarzer Pfeil = NiTi-Matrix, roter Pfeil = $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$, blauer, gestrichelter Pfeil = TiC).	150
Abbildung 4.71: Weggeregelte Ermüdung der MIM-NT2 Proben nach einer Vorstauchung um 16%. a.) Initiale 16%-Zyklen mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min: 0%-16%-vollständige Entlastung-16%). b.) Ermüdung der Proben zwischen 16% und 12% Stauchung mit 43 mm/min bis zu einer maximalen Zyklenzahl von 900. c.) Auswertung der Ermüdungsversuche aus a. und b.	151
Abbildung 4.72: a.) Abhängigkeit der elastisch absorbierten und der dissipierten Energie von der Zyklenzahl. b.) Abhängigkeit der spezifischen Dämpfungskapazität von der Zyklenzahl. (Auswertung der Ergebnisse für die Probe MIM-NT2 aus Abbildung 4.71)	151
Abbildung 4.73: Dauerfestigkeit der Proben WP-NT5-d nach $> 4 \cdot 10^6$ Zyklen. a) Darstellung der Stauchung nach unterschiedlichen Maximalbelastungen für unterschiedlich behandelte WP-NT5-d Proben (as-sintered, NaOH + H_2O_2 , wärmebehandelt). b., c., d.) Formrückgang durch Erhitzen nach der Ermüdung für die Proben b.) WP-NT5-d as-sintered, c.) WP-NT5-d H_2O_2 + NaOH, d.) WP-NT5-d 900°C, 1h, 450°C, 1h (wärmebehandelt).	153
Abbildung 4.74: Fluoreszenzaufnahmen von hMSCs nach 8 Tagen auf unterschiedlichen NiTi-Proben (a.) PS-NT1-1-polier, b.) PS-NT1-2, c.) PS-NT2-3, d.) PS-NT3-4) und anschließender Markierung mittels Calcein-AM (grün \rightarrow lebende Zellen) und Prodiimidid (rot \rightarrow tote Zellen).	155
Abbildung 4.75: Phasenanalyse von mit Calcein-AM gefärbten hMSCs. Die Zellen wurden für 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen kultiviert. Die besiedelte Fläche (grüne = vitale Zellen) ist in Prozent der Gesamtfläche der Probe dargestellt.	156

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.76: Quantifizierung der Nickelfreisetzung. HMSCs wurden für 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Rauheit kultiviert. Der Nickelgehalt der Zellkulturüberstände wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie gemessen (n = 3).....	157
Abbildung 4.77: Einfluss der Porosität auf die Viabilität der hMSCs. Die Zellen wurden für 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität kultiviert und mit Calcein-AM gefärbt. Die Fluoreszenz ist in Prozent der Kontrolle dargestellt. Als Kontrolle dienten hMSCs, die parallel in der Kavität einer 24-Loch-Zellkulturplatte kultiviert wurden.	158
Abbildung 4.78: Quantifizierung der Nickelfreisetzung in Abhängigkeit der Porosität. HMSCs wurden für 24h, 48h und 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität kultiviert. Der Nickelgehalt der Zellkulturüberstände wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie gemessen. Nach den genannten Zeiten wurden die Proben in neue Zellkulturschalen mit neuem Nährmedium umgesetzt.....	159
Abbildung 4.79: REM-SE-Aufnahme einer Ätzstruktur von porösem NiTi, das zu lange elektrolytisch poliert wurde.	160
Abbildung 4.80: a.,b.) REM-Aufnahmen der Oberfläche einer mit H ₂ O ₂ und NaOH behandelten WP-NT5-d Probe mit beispielhaften EDX-Spektren (c., d.).....	161
Abbildung 4.81: NiTi und Ti-Proben vor und nach der TiN-Beschichtung.	161
Abbildung 4.82: TOF-SIMS Analysen an den TiN beschichteten dichten Referenzproben. a.) Titan, b.) NiTi.....	162
Abbildung 4.83: XPS-Analysen an den Proben WP-NT5-d, TiN-beschichtet, WP-NT5-d, unbeschichtet und WP-Ti-2, TiN-beschichtet. a.) Darstellung der Ni-Peaks, b.) N-Peaks, c.) Ti-Peaks.	162
Abbildung 4.84: Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen auf die Viabilität der hMSCs. Die Zellen wurden für 8 Tage auf unterschiedlich behandelten NiTi-Proben kultiviert und mit Calcein-AM gefärbt. Die Fluoreszenz ist in Prozent zur Kontrolle dargestellt. Als Kontrolle dienten hMSCs die im gleichen Versuch in der Kavität einer 24-Loch-Zellkulturplatte ohne Probe kultiviert wurden.	163
Abbildung 4.85: Quantifizierung der Nickelfreisetzung in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung. HMSCs wurden für 24h, 48h und 8 Tage auf NiTi-Proben (WP-NT5-d) unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen und auf Referenzproben (WP-Ti-2 und WP-Ti64-2) kultiviert. Der Nickelgehalt der Zellkulturüberstände wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie gemessen. Nach den genannten Zeiten wurden die Proben hierfür in neue Zellkulturschalen mit neuem Nährmedium umgesetzt.....	164
Abbildung 4.86: Fluoreszenzmikroskopie der Proben MIM-NT2, auf denen 8 Tage hMSCs kultiviert wurden. Grün = lebende Zellen, eingefärbt mit Calcein-AM. a.) Oberfläche der Probe. b.) Bruchfläche. c., d., e.) REM-Aufnahmen der Bruchflächen mit Darstellung von Zellen in der porösen NiTi-Struktur (e.).....	165
Abbildung 4.87: Korrosionsversuche an den WP-NT5-d Proben (60 Vol.% NaCl-355-500) unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen mit gleichzeitiger Darstellung der Ergebnisse von schmelzmetallurgischem, dichtem Referenzmaterial. a.) Lineare Darstellung der Messung. b) Logarithmische Darstellung.....	167
Abbildung 4.88: Darstellung der Durchbruchsspannung E_D und des Passivstroms I_D der Proben WP-NT5-d nach unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen. Gleichzeitig werden die Durchbruchsspannungen und Passivströme der schmelzmetallurgischen NiTi-Proben und der WP-Ti-2 und WP-Ti64-2 Proben gezeigt.	168
Abbildung 4.89: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Hauptbestandteile des Knochens Spongiosa und Kompakta [Gib97] mit NiTi-Proben unterschiedlicher Gesamtporositäten/Platzhalteranteilen (alle NiTi5, NaCl-355-500: 30 Vol.% = WP-NT5-b, 50 Vol.% = WP-NT5-c, 60 Vol.% = WP-NT5-d, 70 Vol.% = WP-NT5-e).	169
Abbildung 4.90: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Knochen mit porösem NiTi (MIM-NT2), Titan (WP-Ti-1) und Ti-6Al-4V (WP-Ti64-1) der gleichen Porosität (50 Vol.% NaCl-355-500). a.) Schematische Darstellung des Verformungsverhaltens von Edelstahl im Vergleich zum Knochen und NiTi [Sha02b]. b.) Vergleich des Stauchungsverhaltens von Spongiosa und Kompakta [Gib97] zu porösem NiTi (MIM-NT2), Titan (WP-Ti-1) und Ti-6Al-4V (WP-Ti64-1) bis zu einer maximalen Stauchung von 2% bzw. 4% (c.). d.) Vergleich des Stauchungsverhaltens von Kompakta und Spongiosa [Gib97] zu MIM-NT2 bis zu einer Maximalstauchung von 50%.	170
Abbildung 4.91: Vergleich der porösen NiTi-Strukturen a.) WP-NT4-3 und b.) WP-NT5-i mit der Struktur des natürlichen Knochens (c., d.).	171
Abbildung 4.92: Schematische Darstellung unterschiedlicher Belastungsfälle (σ , ϵ), bei denen die Energieabsorption bzw. die Dämpfung poröser NiTi-Proben in Abhängigkeit der vorliegenden Phase (Martensit, Austenit) und der Porosität genutzt werden können.	175

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.93: Energieabsorption der Proben WP-NT5b bis WP-NT5-e in Abhängigkeit a.) der Stauchung und b.) der Spannung.....	176
Abbildung 4.94: Absorbierte Energie pro Volumen [MJ/m^3] gegen die Plateauspannung σ_{25} metallischer Schäume. Vergleich der erreichten Werte kommerzieller Metallschäume [Ash00] mit den porösen Proben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Zusätzlich ist ein Vergleich mit Werten aus der Literatur für poröses NiTi, hergestellt über SHS, gezeigt [Jar08, Jar08b].	177
Abbildung 4.95: Absorbierte Energie pro Masse [MJ/Mg] gegen die Plateauspannung σ_{25} metallischer Schäume. Vergleich der erreichten Werte kommerzieller Metallschäume [Ash00] mit den porösen Proben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Zusätzlicher Vergleich mit Werten aus der Literatur für poröses NiTi, hergestellt über SHS [Jar08, Jar08b].	177
Abbildung 5.1: REM-BSE-Mikrostrukturanalyse: a.) Porenstruktur des porösen Ti(Ni,Cu). b.) Mikrostruktur mit EDX-Phasenanalyse des Ti(Ni,Cu).....	179
Abbildung 5.2: a.) DSC-Messung der Probe WP-NTC. b.) Vergleich von Stauchungsversuchen bei 60°C von WP-NTC und WP-NT5-c. c.) Ermüdungsversuch einer WP-NTC Probe ($T = 60^\circ\text{C}$, $v = 43 \text{ mm/min}$). d.) Auswertung des Ermüdungsversuchs.	180
Abbildung 5.3: Vergleich des porösen Ti (WP-Ti-1: 51,3% Porosität und WP-Ti-2: 62,4% Porosität), hergestellt mit der in dieser Arbeit diskutierten Platzhaltermethode, mit porösem Ti, hergestellt über die Platzhaltermethode ohne Binder, das bereits kommerziell als Biomaterial von der Fa. Synthes verwendet wird [Imw07].	181
Abbildung 5.4: a.) Gradiertes NiTi-Bauteil (WP-NT5-d und WP-NT5a), hergestellt über Warmpressen. b.) NiTi-Bauteile, hergestellt über Warmpressen, mit sechs unterschiedlichen Porenstrukturen.	182
Abbildung 5.5: Unterschiedliche in ihrer Porosität gradierte Ti-Bauteile, die über das MIM-Verfahren in Kombination mit der Platzhaltermethode hergestellt wurden.	182
Abbildung 5.6: a.) Porös gradiertes Ti-Bauteil, hergestellt über MIM, mit Darstellung der Mikrostrukturen unterschiedlicher Stellen im Bauteil (b., c., d., e.).	183
Abbildung 5.7: a.) Gradiertes Ti-Bauteil: obere Hälfte 60 Vol.% NaCl-400 (MIM-Ti-grad.-4), untere Hälfte 0% Platzhalter (MIM-Ti-grad.-3). b.) Mikrostruktur der Grenzfläche zwischen WP-Ti-grad.-3 und WP-Ti-grad.-4.	184
Abbildung 5.8: a.) Porös gradiertes, kommerziell erhältliches Wirbelsäulenimplantat aus Titan der Fa. Synthes [Syn08]. b.) Porös beschichtetes Ti-Zahnimplantat [Sch08]. c.) Porös gradiertes Ti-Bauteil, hergestellt über MIM.	184

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Charakteristika von Pulvern und ihre Vor- und Nachteile für den MIM-Prozess [Ger97].	20
Tabelle 2: Festigkeit und E-Modul von Kompakta und Spongiosa des menschlichen Knochens [An00].	28
Tabelle 3: Kriterien zur Beurteilung der Biokompatibilität eines Werkstoffs nach <i>in vitro</i> Versuchen [Win02].	30
Tabelle 4: Histologische Auswertung von <i>in vivo</i> Experimenten [Hen93].	31
Tabelle 5: Oberflächenbehandlungen aus der Literatur zur Verbesserung der biologischen Eigenschaften von porösem und dichtem NiTi.	33
Tabelle 6: Physikalische, mechanische und chemische Eigenschaften von Titan und Ti-6Al-4V [Pet02].	34
Tabelle 7: Ausgewählte Eigenschaften von schmelzmetallurgischem NiTi [Mem08].	35
Tabelle 8: Charakterisierung der verwendeten Metallpulver.	41
Tabelle 9: Charakterisierung der verwendeten Platzhalter.	41
Tabelle 10: Bezeichnung und Zusammensetzung der in der Arbeit hergestellten und diskutierten Proben.	43
Tabelle 11: Eigenschaften der Binderkomponenten Licowax C und PE520.	49
Tabelle 12 : Gewählte Spannungen bzw. Kräfte für die Dauerfestigkeitsversuche an den 60% porösen NiTi-Proben unterschiedlicher Vorbehandlungen.	76
Tabelle 13: Proben zur Untersuchung der Biokompatibilität in Zellkulturversuchen und der Korrosionseigenschaften.	77
Tabelle 14: Reaktionen gemäß Ellingham.	78
Tabelle 15: ALD-Parameter zur Beschichtung der porösen NiTi-Proben mit TiN.	81
Tabelle 16: Einspritzparameter für die Proben großer/kleiner Zylinder für Druckversuche und Bioscheiben (gleichzeitige Herstellung von drei Grünlingen).	103
Tabelle 17: Formhaltigkeit und Schrumpfung der MIM-Bauteile MIM-NT2.	105
Tabelle 18: Volumenschrumpf der MIM-NT2 Bauteile.	106
Tabelle 19: Porositäten der Proben untersucht nach verschiedenen Methoden.	111
Tabelle 20: Verunreinigungsgehalte (Sauerstoff und Kohlenstoff) der gesinterten Proben im Vergleich zum Ausgangspulver.	112
Tabelle 21: Zusammenfassung der mechanische Eigenschaften der im statischen Druckversuch untersuchten Proben.	122
Tabelle 22: Zusammenfassung der Eigenschaften des porösen Ti(Ni,Cu).	180

1 Einleitung und Zielsetzung

Die intermetallische, binäre Legierung NiTi ist derzeit die Formgedächtnislegierung mit der höchsten technischen Relevanz. Sie wird den so genannten intelligenten Materialien zugerechnet, da sie nach einer Verformung in der martensitischen Phase ihre Ursprungsform durch Erhitzen in die austenitische Phase wieder herstellen kann. Zusätzlich verfügt die Formgedächtnislegierung NiTi über die Möglichkeit, im Austenit durch pseudoelastische Materialeigenschaften (spannungsinduzierte Martensitumwandlung) hohe Deformationen bis 8% reversibel ohne bleibende Schädigung zu ertragen. In den letzten Jahrzehnten stieg das Interesse an NiTi-Legierungen vor allem im Bereich der Biomedizin zur Herstellung von selbstexpandierenden Stents, orthodontischen Drähten und Implantaten in der Orthopädie. Auch in der Automobilindustrie, in Bereichen der Luft- und Raumfahrt und beim Militär werden die Formgedächtniseigenschaften des NiTi zunehmend z.B. für Aktoranwendungen genutzt.

Zur gezielten Untersuchung der Formgedächtniseigenschaften wurde der von der DFG geförderte Sonderforschungsbereich „Formgedächtnistechnik“ (SFB 459) eingerichtet. Seit Januar 2000 arbeitet eine interdisziplinäre Gruppe aus Ingenieuren, Naturwissenschaftlern und Medizinern an der Erforschung der Legierung NiTi und anderer Formgedächtnislegierungen. Eine der Problemstellungen bei NiTi ist die eingeschränkte Bearbeitbarkeit der Legierung, die komplexe Formgebungen erschwert. Das Institut für Energieforschung (IEF-1) des Forschungszentrums Jülich beschäftigt sich aus diesem Grund in einem Teilprojekt des SFB 459 mit der pulvermetallurgischen Herstellung von Formgedächtnislegierungen. Die Pulvermetallurgie besitzt das Potential, auch komplexe Bauteile endkonturnah zu fertigen. Durch die Wahl vorlegierter NiTi-Pulver können heute mechanische Eigenschaften der pulvermetallurgischen Bauteile erreicht werden, die konkurrenzfähig zur Schmelzmetallurgie sind. Mit Hilfe des Metallpulverspritzgusses wurden erste Prototypen wie Fußklammern und Schrumpfhülsen hergestellt, die das Potential der Methode verdeutlichen. Der Fokus der Arbeit lag bisher auf der pulvermetallurgischen Herstellung von Bauteilen mit einer möglichst hohen Dichte. Jedoch lassen auch poröse NiTi-Bauteile Werkstoffeigenschaften erwarten, die im Bereich der porösen Metalle ein bisher nicht zugängliches Eigenschaftsfenster erschließen.

Poröse metallische Strukturen finden derzeit unter anderem in Bereichen der Langzeitknochenimplantate und als Dämpfungs- und Energieabsorptionsmaterialien Einsatz. Durch die Kombination der Porosität mit den Formgedächtniseigenschaften von NiTi ergeben sich in diesen Bereichen einzigartige Möglichkeiten. Im Vergleich zu meist plastischen Verformungen konventioneller poröser Metalle können durch die Formgedächtniseigenschaften Energien reversibel, ohne bleibende Schädigung des Bauteils, absorbiert und hohe Schwingungsamplituden gedämpft werden.

Zur Herstellung von porösem NiTi sind in der Literatur bereits einige Verfahren beschrieben. Das am weitesten entwickelte Verfahren ist die self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Durch die exotherme Reaktion von elementarem Ni und Ti kommt es zur Bildung einer offenporösen NiTi-Legierungsstruktur. Bei der Entwicklung dieser Technik stand in erster Linie die Bereitstellung einer hohen Porosität im Vordergrund, da bis zu diesem Zeitpunkt ähnliche

1 Einleitung und Zielsetzung

Porositäten für eine biokompatible Ti-Legierung durch andere Verfahren nicht erreicht werden konnten. Die nur gering ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften waren in diesem Zusammenhang zunächst allenfalls von sekundärer Bedeutung. Bandscheibenimplantate, die über die Verfahrensrouten SHS hergestellt werden, können heute über die Fa. Biorthex erworben werden. Die SHS-Methode und alle weiteren in der Literatur beschriebenen Verfahren haben den Nachteil, keine definierte Porosität, Porengröße und keine endkonturnahe Herstellung poröser NiTi-Bauteile zu ermöglichen. Durch die Formgedächtniseigenschaften ist eine spanende Bearbeitung der Bauteile jedoch nur aufwendig realisierbar, weshalb bis heute hauptsächlich einfache Bauteilgeometrien hergestellt werden können und eine großtechnische Herstellung und Nutzung von porösem NiTi nicht möglich ist. Bei der mechanischen Bearbeitung besteht zudem die Gefahr, die Sinterstege plastisch zu verformen und so die offene Porosität teilweise oder vollständig zu verschließen. Bei den Arbeiten mit Elementpulvern zur Herstellung der porösen Legierung ist des Weiteren eine verstärkte Bildung von Fremdphasen nicht zu vermeiden, die sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Weiterhin fördern die Fremdphasen die Freisetzung von elementarem Ni, was unerwünscht für Implantatanwendungen ist.

Aus dem noch in vielen Bereichen unzureichenden Stand der Technik leitet sich der Bedarf für ein endkonturnahes Fertigungsverfahren ab, mit dem hochporöse NiTi-Bauteile mit vollständig ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften hergestellt werden können. Zusätzlich sollten für die oben genannten Anwendungsgebiete folgende Randbedingungen zuverlässig erfüllt werden.

Randbedingungen für Implantate: Gezielt einstellbare, offene Porositäten sind im Bereich der metallischen Implantate allgemein von großer Bedeutung. Ein Einwachsen des Knochens in die offenporöse Struktur erhöht die Festigkeit der Knochen-Implantat-Verbindung. Zur Ermöglichung der Vaskularität und des Einwachsens von Knochenzellen in die Metallstruktur sind Porengrößen im Bereich von 100-500 µm bevorzugt. Gleichzeitig sollten die mechanischen Eigenschaften des Implantats an die des natürlichen Knochens angepasst sein. Durch einen an das Knochengewebe angepassten E-Modul wird die so genannte Spannungsabschirmung (stress-shielding) reduziert. Ausreichende Festigkeiten garantieren eine problemlose Implantation und gleichzeitig eine Langzeitstabilität des Knochenersatzmaterials im Körper. Möglichkeiten, gezielt die Oberflächen der porösen NiTi-Strukturen zu modifizieren, werden in zahlreichen Literaturbeiträgen diskutiert. Ein Abgleich der biologischen mit den mechanischen Eigenschaften erfolgte bisher jedoch kaum, genauso wie die Ermüdung der Formgedächtniseigenschaften insbesondere von porösem NiTi nur unzureichend diskutiert wird.

Randbedingungen für Dämpfung und Energieabsorption: Im Bereich der Dämpfung und Energieabsorption gibt es bisher wenige Studien und Veröffentlichungen zu porösem NiTi. Die Pseudoelastizität ermöglicht bereits bei dichtem NiTi hohe reversible Formänderungen und eine ausgeprägte Hysterese beim Formrückgang. Hierbei wird bei jedem Zyklus Energie dissipiert, die beispielsweise einem schwingenden System entzogen werden kann. Durch eine gezielt einstellbare Porosität kann das hierfür erforderliche Spannungsplateau minimiert und eingestellt werden. Zusätzlich wird die Absorption hoher Energien durch z.B. auftretende Schockbelastungen ermöglicht. Zur Einstufung poröser metallischer Strukturen bezüglich ihres Energieabsorptionspotentials erfolgt im Allgemeinen eine Betrachtung der absorbierten Energie

und der zur Verdichtung benötigten Spannung in Abhängigkeit der Stauchung. Für poröses NiTi ist die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Porosität bisher nur unzureichend untersucht. Das zusätzliche Potential der reversiblen Formrückbildung wird dabei für diese Anwendungen noch gar nicht berücksichtigt.

Zielsetzung: Ziel dieser Arbeit ist es, endkonturnah hochporöse NiTi-Bauteile mit ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften und definierten Porositäten herzustellen und deren Potential als Implantat- und Dämpfungsmaterial nachzuweisen. Aus dieser Zielsetzung leiten sich die drei wesentlichen Aufgabenstellungen der Arbeit ab.

Aufgabe 1: Im verfahrenstechnischen Teil dieser Arbeit ist die Zielsetzung, poröses NiTi mit definierten Porositäten, Porenformen und Porengrößen herzustellen. Die pulvermetallurgische Formgebung mit Hilfe des Spritzgussverfahrens ermöglicht hierbei die Herstellung endkonturnaher, komplexer Bauteile. Die Kombination des Spritzgusses mit der Platzhaltermethode wird als Ansatz genutzt, um gezielt Porositäten einzustellen. Die Auswahl eines geeigneten Platzhaltermaterials ist für das Verfahren essentiell. Da beim Spritzguss große Pulvermengen und Feedstockansätze > 1kg benötigt werden, ist eine Variation von Binderanteilen, Platzhaltermaterialien und Einspritzparametern bei diesem Verfahren nur bedingt möglich. Somit muss zuerst ein Verfahren entwickelt werden, um kleine Ansätze vergleichbar zum MIM-Prozess verarbeiten zu können. Eine gute Möglichkeit hierfür bietet das uniaxiale Warmpressen in einer beheizten Pressform. Beim Übertrag auf den MIM-Prozess ist eine gezielte Einstellung der Spritzgussparameter erforderlich. Ebenso müssen die Verfahrensgrenzen der maximalen Platzhaltergehalte und -größen, der Maßhaltigkeit der Bauteile und der entstehenden Verunreinigungen und Sekundärphasen herausgearbeitet werden.

Aufgabe 2: Bei der Charakterisierung der porösen NiTi-Bauteile müssen insbesondere die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Porosität ermittelt werden. Hierfür werden sowohl statische als auch dynamische Druckversuche durchgeführt. Durch angepasste Versuchsdurchführungen soll die Ausprägung des 1-Wege-Effekts an den porösen NiTi-Legierungen im Martensit und der Pseudoelastizität im Austenit quantitativ herausgearbeitet werden. Die Auswertung der Versuche ermöglicht eine Bewertung des porösen NiTi hinsichtlich der Einsatzgebiete der Energieabsorption, der Dämpfung und der Implantatanwendungen. Durch Verformungen bis in den plastischen Bereich und der Analyse der dabei noch verbleibenden Formgedächtniseigenschaften ist ein Vergleich zu konventionellen porösen metallischen Werkstoffen möglich.

Aufgabe 3: Neben den knochenähnlichen mechanischen Eigenschaften sind für Implantatanwendungen gute biologische Eigenschaften des Materials unabdingbar. Als weiteres Ziel muss deshalb in dieser Arbeit die Biokompatibilität der porösen NiTi-Bauteile herausgearbeitet werden. Hierfür können von Projektpartnern des SFB 459 in Bochum Zellkultur- und Korrosionsversuche und Untersuchungen zur Ni-Freisetzung aus den porösen Bauteilen porositätsabhängig durchgeführt werden.

Als zusätzliche Fragestellung wird in dieser Arbeit die Übertragbarkeit der Methode auf andere Titanlegierungen wie Ti(Ni,Cu) als ternäre Formgedächtnislegierung sowie Titan und Ti-6Al-4V als konventionelle Biowerkstoffe untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Formgedächtnislegierungen und die Legierung NiTi

Formgedächtnislegierungen (FGL) besitzen die Fähigkeit, ihre Gestalt nach einer Verformung, die erheblich über die elastische Verformbarkeit hinausgeht, wiederherzustellen. Der Formgedächtniseffekt (FGE) wurde erstmals 1932 an einer Gold-Cadmium-Legierung (Au_{47,5}at.% Cd) als thermisch induzierte Veränderung des Kristallgitters beobachtet [Oel32]. Ausführlich beschrieben wurde das Phänomen erst 1949 durch Kurdjumov und Khandros [Kur49] und von Chang und Read 1951 [Cha51], die den Effekt als thermoelastisches Verhalten der martensitischen Phase der Legierung diskutierten. In den Jahren darauf wurden Formgedächtniseigenschaften auch an anderen Legierungen wie CuZn, FeMnSi und FePt beobachtet [Way89, Kim92]. Heute sind mehr als 50 Legierungssysteme mit Formgedächtniseigenschaften bekannt [Yah00].

Der Durchbruch im Bereich der FGL gelang in den 60er Jahren durch die Entdeckung des FGE in NiTi von Buehler et al. im U.S. Naval Ordnance Laboratory [Bue63, Bue67]. Bereits kurze Zeit nach der Beschreibung der FG-Eigenschaften bei schmelzmetallurgischem NiTi wurde ein Patent zur pulvermetallurgischen Herstellung von NiTi-Legierungen aus Elementpulvern eingereicht [Abk69]. Erst etwa 20 Jahre nach seiner Entdeckung rückten NiTi und dessen spezielle Eigenschaften in den Mittelpunkt der Forschung. Anfang der 80er Jahre veröffentlichten Miyazaki et al. umfassende Experimente zur Charakterisierung von NiTi [Miy81, Miy81b, Miy86]. Durch Zugversuche an Drähten wurde die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Temperatur [Miy81], Wärmebehandlung und Zyklenzahl [Miy86] untersucht. In optischen Analysen konnte die Bildung von Umwandlungsbändern [Miy81b] und Oberflächenstrukturen mit einzelnen Martensitplatten beobachtet werden [Miy86]. Später wurde von Arbeitsgruppen um Miyazaki die selbst anpassende Martensitmorphologie an Hand von Einkristallproben aus NiTi durch in situ Tests unter dem Mikroskop im Detail charakterisiert [Miy83, Miy89, Miy89b]. Hierbei ist im Speziellen hervorzuheben, dass im Vergleich zu z.B. CuAlNi selbst bei Einkristallen aus NiTi keine vollständige Umwandlung erreicht wird. Als Ursache werden Spannungsfelder in der Umgebung von Ausscheidungen gesehen [Miy83]. Der Einfluss der Ausscheidungen in Abhängigkeit der Lastrichtung und Kristallorientierung wurde erst in den letzten Jahren durch Gall et al. studiert und beschrieben [Gal98, Gal99, Gal99b, Gal01, Gal02]. Die mechanischen Eigenschaften von NiTi-Legierungen sind demnach maßgeblich von Größe, Verteilung und Ausrichtung der Ausscheidungen beeinflusst. Das Ausscheidungsverhalten wird neben der chemischen Zusammensetzung entscheidend durch die thermomechanische Behandlung des Materials bestimmt. Zu diesem Thema werden in der Arbeitsgruppe um Hornbogen und Eggeler im SFB 459 seit Jahren umfangreiche Untersuchungen durchgeführt [Tre97, Tre98, Wur00, Sie00, Kha02b, Hor02].

Bis heute haben FGL auf Basis von NiTi die größte technologische Bedeutung. Sie zeichnen sich durch ausgezeichnete strukturelle und funktionelle Eigenschaften aus [Due90, Ots98, Ots99, Mor01, Saw03, Egg04], wodurch der FGE dieses Legierungssystems hohe reversible Formänderungen zulässt und relativ häufig wiederholt werden kann. Im Folgenden werden die

werkstoffkundlichen Grundlagen des FGE näher erläutert. Ein Schwerpunkt liegt hierbei auf dem System NiTi, das für die vorliegende Arbeit eine hohe Relevanz besitzt. Zusätzlich wird der Vorteil ternärer FGL am Beispiel der Legierung Ti(Ni,Cu) erläutert.

I Martensitische Phasenumwandlung: Die Grundlage der Formgedächtniseigenschaften basiert auf der martensitischen Phasenumwandlung. Dieser Begriff bezeichnet ursprünglich nur martensitische Transformationen in Stählen, wurde aber im Laufe der Zeit auf Phasenumwandlungen einer Vielzahl anderer Legierungen und Stoffsysteme ausgedehnt. Die martensitische Phasenumwandlung stellt eine besondere Form einer Phasenumwandlung im festen Zustand dar. Wichtigstes Merkmal ist die Eigenschaft, dass die Umwandlung diffusionslos erfolgt und somit auch bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Diffusionslose Umwandlungen können mit großen Beträgen von Scherungen des Kristallgitters verbunden sein. Es handelt sich um Reaktionen erster Ordnung, die meist durch eine heterogene Keimbildung an Gitterdefekten ausgelöst werden. Bei der Umwandlung entsteht aus der Hochtemperaturphase (β , Austenit) die Niedertemperaturphase (α , Martensit). Die Änderung der Kristallstruktur erfolgt durch eine Scherung des Kristallgitters, welche durch eine kooperative Bewegung von Atomen in Verbindung mit einer Volumenänderung beschrieben werden kann. Dabei erfolgt keine Änderung der chemischen Zusammensetzung. In polykristallinen Werkstoffen erfolgt die Entstehung eines Martensit-Kristalls bevorzugt durch heterogene Keimbildungen an Phasengrenzen, Korngrenzen, Stapelfehlern und Ausscheidungen. Die Umwandlung führt zur Bildung von platten- oder linsenförmigen Kristalliten mit scharfen Grenzflächen.

Die thermisch induzierte Phasenumwandlung beginnt beim Abkühlen aus der Hochtemperaturphase bei der Martensitstart-Temperatur M_s . Diese Temperatur ist geringer als die thermodynamische Gleichgewichts-Temperatur T_0 beider Phasen, da für die Umwandlung eine Unterkühlung ΔT erforderlich ist, um die Keimbildungsenergie und die elastische Verzerrungsenergie zu kompensieren [Ots98]. Dieser Zusammenhang der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

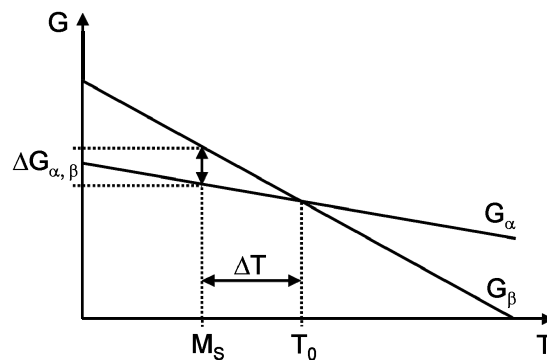


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G der Tieftemperaturphase α und der Hochtemperaturphase β . Die Phasenumwandlung beginnt nach einer Unterkühlung ΔT bei der Martensitstart-Temperatur M_s [Fre05].

2 Grundlagen

Abbildung 2.2 zeigt, dass bei einer Temperaturabnahme der Volumenanteil des Martensits zunimmt, und die Umwandlung bei der Martensitend-Temperatur M_F abgeschlossen ist [Due90, Muh97]. Beim Aufheizen findet die Rückumwandlung in den Austenit statt, wobei diese ähnlichen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt wie die martensitische Umwandlung beim Abkühlen. Die Reversibilität der Phasenumwandlung ist mit einer Hysterese verbunden. Die Ursache für das Auftreten der Hysterese sind innere Reibungen, die entstehen, wenn die Umwandlungsfront das Gitter durchläuft und wenn bei der Transformation Gitterdefekte erzeugt werden. Die Hysteresebreite steigt daher mit der Zunahme der Versetzungsdichte an. Defektstrukturen sind bei der martensitischen Phasenumwandlung aufgrund der Volumenunterschiede und der daraus resultierenden Inkompatibilität von Martensit und Austenit unvermeidlich. Die Fläche der Hysterese zwischen Auf- und Abkühlkurve entspricht der in Wärme umgewandelten Energie.

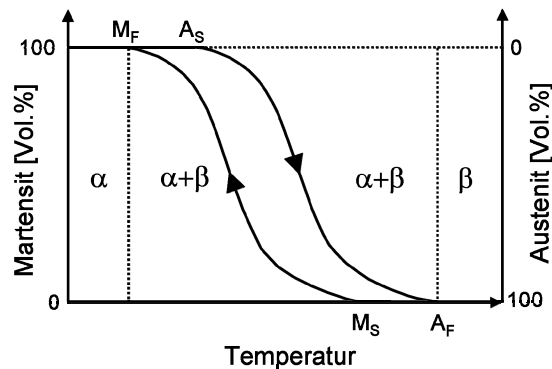


Abbildung 2.2: Zusammenhang der charakteristischen Umwandlungstemperaturen und der Volumenanteile von Hochtemperatur- und Tieftemperaturphase [Muh97].

Legierungssysteme, die sich durch martensitische Umwandlung auszeichnen, müssen nicht gleichbedeutend Formgedächtniseigenschaften besitzen. Zum Beispiel führt die Scherung des Austenitgitters beim Stahl zwar ebenfalls zu einer Martensitbildung, jedoch werden aufgrund des wesentlich größeren Volumenunterschieds zwischen Tieftemperatur- und Hochtemperaturphase hohe Spannungen induziert, die das Material durch Versetzungsbewegungen irreversibel plastisch verformen. Bei FGL hingegen verläuft die martensitische Umwandlung weitgehend reversibel. Bei der Umwandlung werden lediglich geringe Spannungen induziert, die idealer Weise keine zusätzlichen Gitterfehler entstehen lassen, weshalb sie auch als thermoelastische martensitische Phasenumwandlung bezeichnet wird [Hor91]. Der Spannungsabbau erfolgt durch Akkommodationen energetisch günstig angeordneter Martensitvarianten und durch Zwillingsbildungen. Bei einer Zwillingsbildung werden Atome parallel zur Zwillingsene, die durch den Kristalltyp festgelegt wird, verschoben. Dabei können die Atome, anders als bei Versetzungsbewegungen, nennenswerte Wege zurücklegen. Die selbstakkommodierende, verzwilligte Struktur des NiTi ist im Folgenden im Zusammenhang der Formgedächtniseigenschaften näher erläutert und schematisch dargestellt.

II Formgedächtniseffekte: Es werden drei Arten des FGE unterschieden: der 1-Wege-Effekt (1WE), der intrinsische 2-Wege-Effekt (2WE) und die Pseudoelastizität (PE). Die Effekt-Ausprägung ist primär von der Legierung, von der thermomechanischen Behandlung und von der Umgebungstemperatur abhängig. In NiTi-FGL können alle drei Effekte genutzt werden.

Ila 1-Wege-Effekt: Ein Festkörper, der elastisch verformt wird, nimmt nach der Rücknahme der Spannung seine ursprüngliche Gestalt wieder ein. Nach einer plastischen Verformung behält der Körper seinen Dehnungszustand, verliert aber den Bezug zu seiner ursprünglichen Gestalt und damit seine Kohärenz. Wird eine Martensitphase mit thermoelastischen Eigenschaften scheinbar plastisch verformt, so führt dies zu einer Verschiebung von Zwillingsgrenzen, wodurch aus einem verzwilligten Martensit (α^+/α^-) ein entzwilligter Martensit (α^+) entsteht. Die Kohärenz des Kristallgitters bleibt hierbei erhalten. Dieser Prozess erfolgt bei nahezu konstanter mechanischer Spannung. Dabei kommt es zu keiner echten plastischen Verformung, da die zur Entzwilligung erforderliche Spannung weitaus niedriger als die konventionelle Streckgrenze des Werkstoffs ist, bei der Versetzungsbewegungen einsetzen. Bei einer Erwärmung über A_S beginnt direkt die Rückumwandlung des entzwilligten Martensits in die Hochtemperatur-Phase Austenit, wobei makroskopisch die ursprüngliche Gestalt wiederhergestellt wird. Die Rückverformung in die Ursprungsgestalt ist bei Erwärmung über A_F vollständig abgeschlossen, wobei meist beim ersten Zyklus ein geringer plastischer Verformungsanteil $\epsilon_{irrev.}$ verbleibt. Der Prozess der scheinbar plastischen Verformung des Martensits und der anschließenden Erinnerung an den ursprünglichen Austenitzustand wird als 1-Wege-Effekt bezeichnet und ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

Wird der Werkstoff über das Ende des Spannungs-Dehnungs-Plateaus hinaus verformt, folgt im Bereich $R_T < \sigma < R_P$ ein annähernd linearelastisches Werkstoffverhalten, wobei der entzwilligte Martensit primär elastisch verformt wird. Bei einer weiteren Belastung über diesen elastischen Bereich hinaus ($\sigma > R_P$) kommt es zu Versetzungsbildungen, so dass wie bei konventionellen metallischen Werkstoffen plastisches Fließen verbunden mit irreversibler Verformung einsetzt.

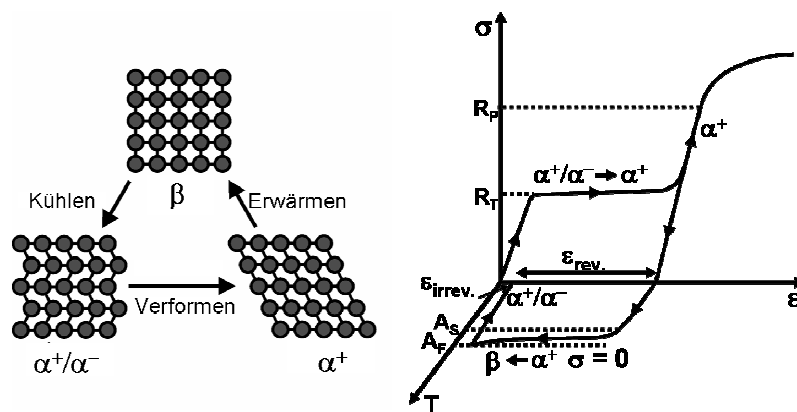


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Einwegeffekts (1WE) [Fre05].

2 Grundlagen

IIb 2-Wege-Effekt: Beim intrinsischen 2-Wege-Effekt wird eine Verformung ausschließlich durch eine Variation der Temperatur erreicht. Die FGL erinnert sich nach einer Deformation nicht nur an ihren ursprünglichen Austenitzustand, sondern bei einer anschließenden Transformation in den Martensit auch an dessen vorangegangenen Deformationszustand. Die Formänderung setzt beim Abkühlen bei M_S und beim Aufheizen bei A_S ein. Im Gegensatz zum 1WE wird, wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt, beim Abkühlen direkt ein entzwillingter Martensit aus dem Austenit erzeugt. Die Bildung dieser bevorzugten Martensitvarianten wird durch intrinsische Spannungsfelder erreicht. Diese Spannungsfelder resultieren aus Versetzungsnetzwerken oder aus orientierten Ausscheidungen. Versetzungsnetzwerke bilden sich durch zyklische Deformationen der FGL aus. Orientierte Ausscheidungen können durch eine thermische Behandlung der Legierung bei gleichzeitig angelegter mechanischer Spannung induziert werden. Thermomechanische Behandlungen des Materials zum Einstellen des 2-Wege-Effekts werden auch als Trainieren bezeichnet.

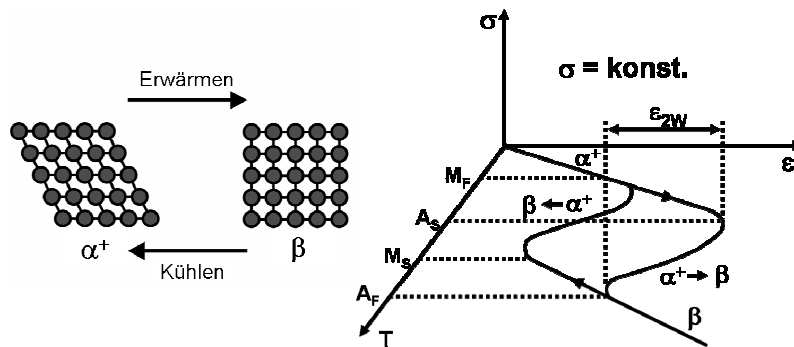


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des intrinsischen 2-Wege-Effekt (2WE) [Fre05].

IIc Pseudoelastizität: Die martensitische Phasenumwandlung kann nicht nur durch ein Abkühlen der FGL sondern auch durch das Anlegen einer mechanischen Spannung induziert werden. In diesem Fall entsteht aus dem Austenit ein spannungsinduzierter, entzwillingter Martensit. Dieser bildet sich beim Entlasten wieder vollständig zurück, so dass makroskopisch die ursprüngliche Ausgangsgestalt wiederhergestellt wird. Die reversible Verformung erfolgt bei nahezu konstanter Spannung. Dieses gummiartige mechanische Verhalten ist in Abbildung 2.5 dargestellt und wird auch als Pseudoelastizität bezeichnet. Der pseudoelastische Effekt bedarf keiner Temperaturveränderung, jedoch muss das Material in seiner austenitischen Phase vorliegen. Oberhalb der Temperatur M_D ist die plastische Deformation des Austenits energetisch günstiger als die spannungsinduzierte Martensitbildung und es kommt zu plastischen, irreversiblen Verformungen der FGL.

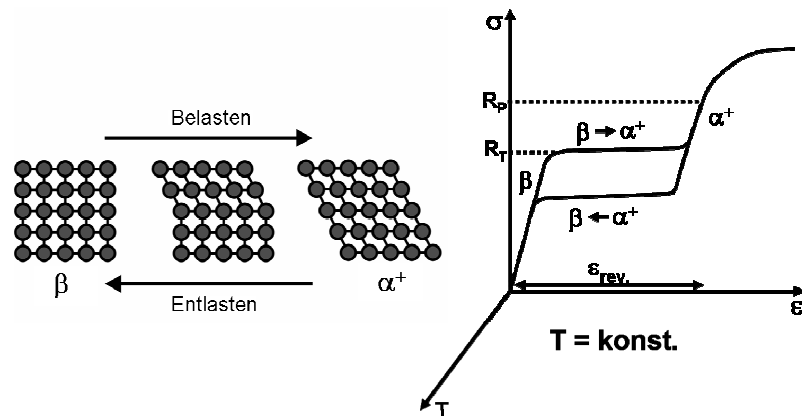


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Pseudoelastizität (PE) [Fre05].

III System NiTi: Im System NiTi besitzt die Hochtemperatur-Phase Austenit die kubisch raumzentrierte Gittermodifikation B2. Durch eine von Scherungen dominierte Umwandlung geht das krz-Gitter des Austenits bei Abkühlung in die monokline Martensitphase mit der Gittermodifikation B19' über [Hor86, Ots99, Kha02b]. Dieser Übergang ist schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt. Neben der Scherung werden Gitterebenen um kleine Beträge gedehnt oder gestaucht, wobei jedes Atom bei einer rein martensitischen Umwandlung seinen nächsten Nachbarn beibehält. Durch die kubische Symmetrie des Austenitgitters kann die Umwandlung in 24 verschiedene monokline Martensitvarianten erfolgen [Wur00], die sich deutlich durch ihre Umwandlungsspannungen und -dehnungen unterscheiden [Gal99b].

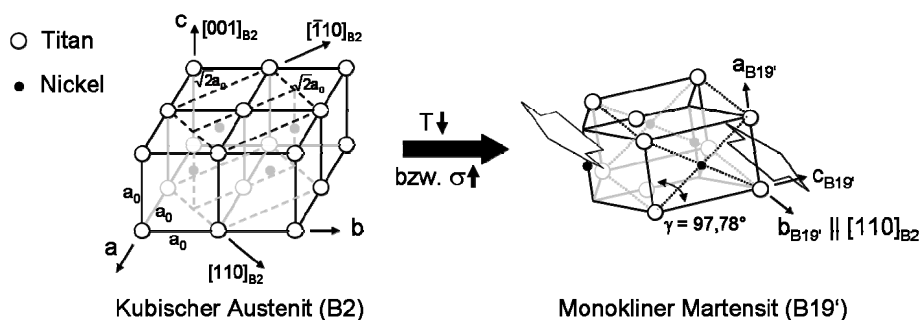


Abbildung 2.6: Strukturelle Änderung der Kristallstrukturen während der Phasenumwandlungen für NiTi (nach [Ots99]).

Die Volumenänderung bei der martensitischen Phasenumwandlung ist $< 0,2\%$ [Due90]. Die maximal möglichen Dehnungen durch Entzwillung des Martensits betragen bei NiTi $10,7\%$ in

2 Grundlagen

$[233]_{B2}$, 9,8% in $[111]_{B2}$, 8,4% in $[011]_{B2}$ und 2,7% in $[001]_{B2}$ -Richtung. In Summe beträgt die maximale reversible Dehnung in isotropen polykristallinen NiTi-Legierungen 8,4% [Miy95].

Das binäre Phasendiagramm aus Abbildung 2.7 [Mas96] zeigt, dass die NiTi-Phase nur in einem relativ schmalen Bereich in Abwesenheit anderer Phasen unter Gleichgewichtsbedingungen existieren kann. Die Breite dieses Bereiches nimmt unter 1118°C mit sinkender Temperatur ab.

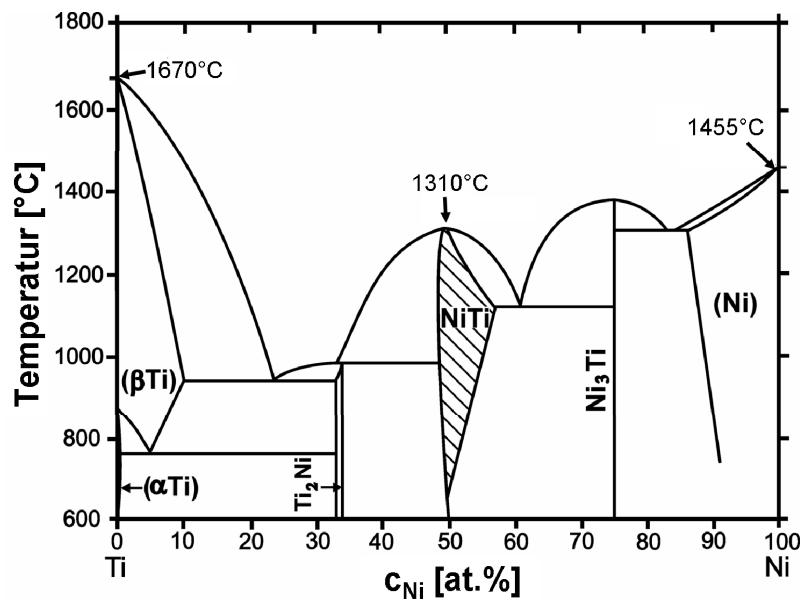


Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Systems Ni-Ti [Fre05, Mas96]. Der Bereich, in dem allein die NiTi-Phase existiert, ist schraffiert dargestellt. Die Schmelzpunkte von reinem Ti, reinem Ni und von $Ni_{50,7}Ti_{49,3}$ sind durch Pfeile hervorgehoben.

Die intermetallische Phase NiTi besitzt in der Hochtemperaturmodifikation B2 eine überstöchiometrische Löslichkeit für Ni-Atome (max. 57 at.%). Durch Glühen im B2-Phasen-Stabilitäts-Gebiet (schraffierter Bereich in Abbildung 2.7) und anschließendes Abschrecken kann die Überstöchiometrie der Ni-Atome bis zu niedrigen Temperaturen eingefroren werden. In diesem metastabilen Zustand ist die Lage der Phasenumwandlungstemperaturen aufgrund der hohen Stöchiometrie der NiTi-Phase bei niedrigen Temperaturen sehr stark vom Ni-Gehalt der Legierung abhängig [Tan99, Kha02]. Diese Temperatursensibilität ist in Abbildung 2.8 für die Martensitstart-Temperatur M_S und für die Martensitpeak-Temperatur M_P dargestellt. Während bei einer Unterstöchiometrie der Ni-Atome die Umwandlungstemperaturen nahezu unabhängig von der Ni-Konzentration sind, fallen die Umwandlungstemperaturen bei Ni-Gehalten > 50 at.% mit mehr als $100\text{K} / 1 \text{ at.\% Ni}$ kontinuierlich ab. Durch diese Eigenschaften können bei binären NiTi-Legierungen die Phasenumwandlungstemperaturen und somit die FGE gezielt über den Ni-Gehalt eingestellt werden und so entweder der 1WE oder pseudoelastisches Verhalten

erreicht werden. Gleichzeitig ist jedoch durch den starken Einfluss des Ni-Gehalts auf die Umwandlungstemperatur der Legierung eine genaue und reproduzierbare Herstellung des NiTi für eine definierte Nutzung des FGE essentiell.

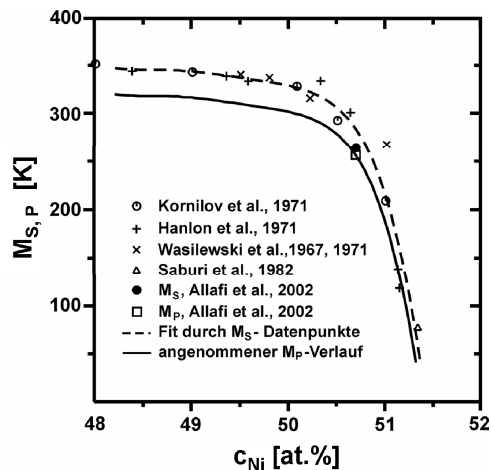


Abbildung 2.8: Einfluss des Ni-Gehalts auf die Phasenumwandlungstemperaturen M_S und M_P [Kha02].

Durch Zuführung von thermischer Energie bei der Auslagerung einer abgeschreckten unstöchiometrischen NiTi-Legierung nähert sich der beschriebene metastabile Zustand wieder einem thermodynamischen Gleichgewicht an. Abbildung 2.9a zeigt einen Ausschnitt des binären Phasendiagramms Ni-Ti [Bas74], aus dem deutlich wird, dass sich bei einem Ti-Überschuss die Ausscheidungsphase $NiTi_2$ bildet. In Ni-reichen NiTi-FGL laufen komplexe Diffusions- und Ausscheidungsprozesse ab, deren Kinetik am Beispiel einer $Ni_{52}Ti_{48}$ -Legierung in Abbildung 2.9b gezeigt wird [Nis86]. Temperatur- und zeitabhängig stellt sich ein zweiphasiger Zustand mit den Phasen NiTi und Ni-reichen Ausscheidungen ein. Bei einer ausreichenden thermischen Aktivierung werden metastabile und danach stabile Ni-reiche Phasen in der B2-Matrix ausgeschieden. Bei 600°C bilden sich zunächst metastabile Ausscheidungen vom Typ Ni_4Ti_3 , die in Ausscheidungen vom Typ Ni_3Ti_2 übergehen. Erst nach langen Zeiten entstehen thermodynamisch stabile Phasen vom Typ Ni_3Ti . Durch die Bildung und das Wachstum dieser Ausscheidungen sinkt der Ni-Gehalt in der B2-Phase, so dass die Phasenumwandlungstemperaturen steigen (vgl. Abbildung 2.8).

2 Grundlagen

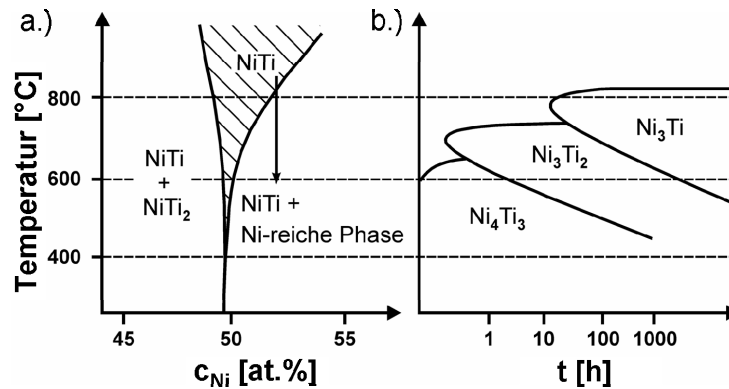


Abbildung 2.9: a.) Modifizierter Teilausschnitt aus dem binären Phasendiagramm nach [Bas74]. b.) ZTU-Diagramm zur Entstehung metastabiler und stabiler Ni-reicher Ausscheidungen für eine Ni₅₂Ti₄₈-Legierung nach [Nis86].

IIIa Ausscheidungsphasen: Das allgemeine Ausscheidungsverhalten Ni-reicher NiTi-Legierungen in Abhängigkeit der Temperatur und der Auslagerungszeit wurde bereits diskutiert (vgl. Abbildung 2.9). Eine besondere Bedeutung für das Verständnis der Formgedächtniseigenschaften hat die Ausscheidungsphase Ni₄Ti₃. Diese rhomboedrische Phase [Sab86, Tad86] wächst bei einem Ni-Überschuss beim Glühen zwischen 400-500°C kohärent bis semikohärent in Richtung [111]_{B2} der NiTi-Phase und erzeugt somit Spannungsfelder, die die martensitische Phasenumwandlung deutlich beeinflussen können [Ots98, Tad86]. Die Verzerrung in [001]_X-Richtung ist mit -2,7% am größten, wodurch ein weiteres Wachstum des Ausscheidungsteilchens in diese Richtung behindert wird. In der (001)_X-Ebene beträgt die Verzerrung lediglich -0,3%. Diese anisotrope Verzerrung des Austenitgitters verursacht eine Linsenform der Ni₄Ti₃-Ausscheidungen, wie sie in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Sowohl die Zeit als auch geringe mechanische Spannungen können das Ausscheidungsverhalten in Größe, Form und Orientierung der Ni₄Ti₃-Phasen deutlich beeinflussen [Li97, Kha02].

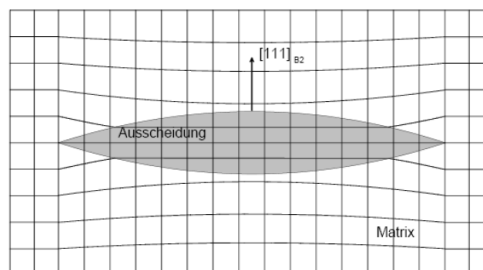


Abbildung 2.10: Verzerrung des austenitischen Gitters durch linsenförmige Ni₄Ti₃-Ausscheidungen.

Durch die von der Ausscheidung erzeugten Spannungsfelder werden bestimmte Orientierungen des Martensits bevorzugt gebildet. Die gezielte Ausrichtung dieser Phasen ermöglicht das Trainieren des bereits diskutierten 2-Wege-Effekts. Zusätzlich kann es durch die Spannungsfelder zur Bildung der trigonalen R-Phase kommen [Ren01, Kha02, Ant03, Fan04]. Der Übergang vom Austenit zur R-Phase geht in diesem Fall der martensitischen Transformation gemäß $B2 \rightarrow R\text{-Phase} \rightarrow B19'$ voraus. Die Übergangstemperaturen der Transformation $B2 \rightarrow R\text{-Phase}$ sind stabil und die Hysteresebreite ist sehr gering [Due90]. Neben der Bildung der R-Phase kann die Ausscheidung von Ni_4Ti_3 -Teilchen die latente Wärmeenergie der Umwandlungen herabsetzen. Da sie Keimbildner für die Martensitbildung sind und eine Ausscheidungshärtung des Werkstoffs bewirken (\rightarrow Erhöhung der Fließgrenze), wird die Pseudoelastizität begünstigt [Sab82, Miy82, Miy86, Miy86b] und irreversible Prozesse, die bei einer Verformung ablaufen, werden minimiert. Somit können unerwünschte funktionelle Ermüdungen bei wiederholter Effektbetätigung verlangsamt werden [Hec03, Wag04].

Ein weiterer Effekt der Ausscheidung von Ni_4Ti_3 ist der Einfluss auf die Ni-Konzentration in der NiTi-Matrix. Diese verschiebt sich durch die Ausscheidungen zu geringeren Konzentrationen, was eine Erhöhung der Phasenumwandlungstemperatur bedingt (vgl. Abbildung 2.8) [Hor01].

IIIb Verunreinigungen: Einen gegenteiligen Effekt auf die Umwandlungstemperaturen hat die Bildung von Ti-reichen C- und O-Phasen. Gerade im Bereich der Pulvermetallurgie ist der Anstieg von C- und O-reichen Phasen während der einzelnen Prozessschritte zur Herstellung von NiTi unvermeidlich und kann zu einer Degradation der funktionellen und mechanischen Eigenschaften des NiTi führen [Men06, Men08, Fre07, Sch03]. Es ist aus der Literatur bekannt, dass NiTi nur sehr geringe Mengen an Sauerstoff und Kohlenstoff lösen kann. Dies führt zur Ausbildung der Ti-reichen Phasen $Ti_4Ni_2O_x$ und TiC [Men06, Men08, Fre07, Sch03]. Im Fall von Sauerstoff wird dieser in der Ti-reichen Phase Ti_2Ni gelöst. Die entstehende Fremdphase $Ti_4Ni_2O_x$ stabilisiert die Phase Ti_2Ni , die sich somit auch bei NiTi-Zusammensetzungen bilden kann, bei denen sie nach dem binärem NiTi-Phasendiagramm (vgl. Abbildung 2.7) nicht stabil wäre [Men08b].

Sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff bilden Ti-reiche Ausscheidungen, die die Stöchiometrie in der NiTi-Matrix zu höheren Ni-Konzentrationen verschieben. Dies wiederum führt zu einer Absenkung der Phasenumwandlungstemperaturen (vgl. Abbildung 2.8).

IIIb Ternäre FGL am Beispiel $Ti(Ni,Cu)$: Die binäre Legierung NiTi ist ausführlich in der Literatur diskutiert und untersucht. Zusätzlich gibt es Studien, durch das Zulegieren weiterer Elemente ternäre und quaternäre FGL herzustellen. Ziel ist es, Eigenschaften wie Umwandlungstemperaturen, Hysteresebreiten, Ermüdungsverhalten und die Sensibilität der Legierung gegenüber Zusammensetzungsänderungen zu beeinflussen und je nach potentielltem Anwendungsgebiet zu optimieren.

Eine viel versprechende Legierung im Bereich der ternären FGL ist $Ti(Ni,Cu)$. Bis zu einem Gehalt von 30 at.% kann Cu in NiTi Ni substituieren, ohne dessen Phasenumwandlung zu unterbinden [Mob90]. Bei einer weiteren Erhöhung des Cu-Anteils > 30 at.% wird die kubische $Ti(Ni,Cu)$ -Struktur instabil und es bildet sich die tetragonale Phase TiCu [Mob90].

Der Austenit des $Ti(Ni,Cu)$ besitzt ebenfalls die kubische B2-Struktur. In Abhängigkeit des Cu-Gehalts wandelt dieser beim Abkühlen in verschiedene Martensitphasen um. Bei Legierungen

2 Grundlagen

mit weniger als 7,5 at.% Cu geht der kubische Austenit direkt in die monokline B19'-Phase über. Bei Cu-Gehalten > 10 at.% wandelt sich der Austenit direkt in die orthorhombische Phase B19 um. Dazwischen kommt es zu einer zweistufigen Phasenumwandlung $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. Die unterschiedlichen Umwandlungsverhalten sind in Abbildung 2.11a dargestellt. Die Grenzen der Umwandlungen können sich verschieben je nach Gefüge und Vorbehandlung des Materials. Abbildung 2.11b zeigen die von Miyazaki 1996 kalorimetrisch bestimmten Übergangstemperaturen und die sich daraus ergebende Phasenabfolge an kompaktem Ti(Ni,Cu)-Material in Abhängigkeit des Cu-Gehalts [Miy96].

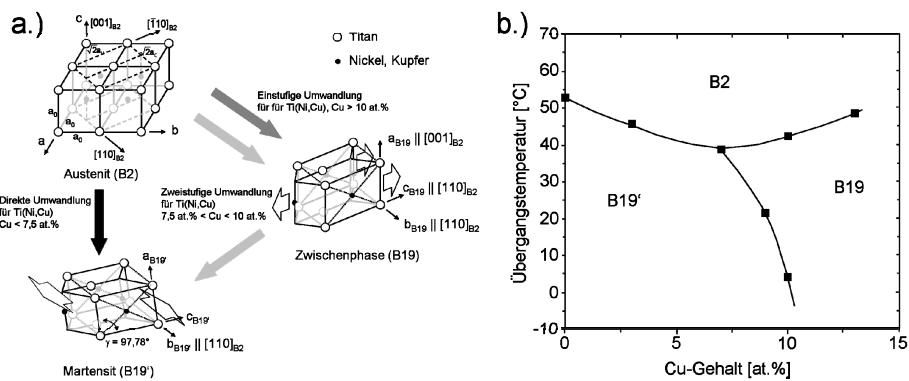


Abbildung 2.11: a.) Phasenumwandlungen im System Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x. b.) Phasenabfolge bei sinkender Temperatur von Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x-Legierungen zwischen x = 0 und x = 15 [Miy96].

Ein großer Vorteil von Ti(Ni,Cu)-Legierungen ist die geringere Empfindlichkeit der Übergangstemperaturen vom Ni/Ti-Verhältnis. In Abbildung 2.12a ist dieser Zusammenhang für Ti_yNi_{45-y}Cu₅-Legierungen vergleichend zu Ti_yNi_{50-y}-Legierungen dargestellt [Mob90]. Eine Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur M_s bei steigendem Ni-Gehalt und damit fallendem Ti-Gehalt ist auch für Ti(Ni,Cu) zu beobachten. Diese Abnahme ist im Vergleich zum binären NiTi jedoch geringer und weniger abrupt. M_s ändert sich auch bei einer Variation des Cu-Gehalts nur geringfügig und schwankt je nach Cu-Gehalt zwischen 50-80°C [Mer79]. Die Hysteresebreite hingegen, dargestellt in Abbildung 2.12b, sinkt von 30-80°C für NiTi auf unter 6°C in Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x mit x > 5 [Due90].

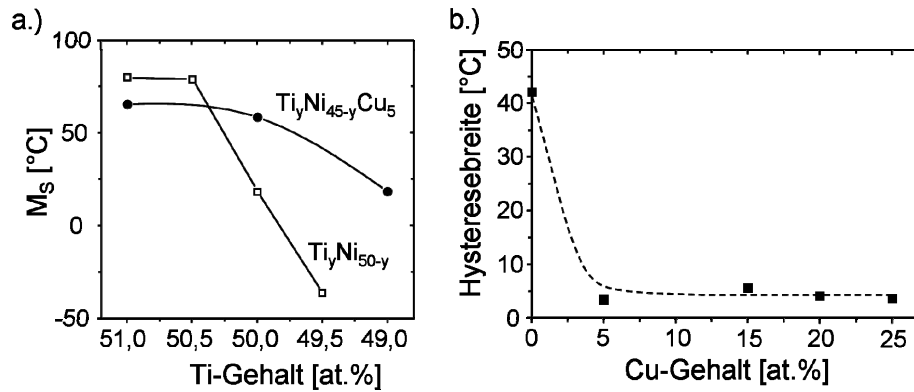


Abbildung 2.12: a.) Martensitstart-Temperatur M_s in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt in $Ti_yNi_{45-y}Cu_5$ und Ti_yNi_{50-y} [Mob90]. b.) Hysteresebreite von Ti(Ni,Cu)-Legierungen in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt [Due90].

Ein zusätzlicher Vorteil von Cu-Zulegierungen zu NiTi ist die Verlangsamung von Alterungseffekten. Die Ausscheidung von Ni_4Ti_3 -Teilchen wird verhindert und somit kann die Änderung der M_s -Temperatur aufgrund unterschiedlicher Wärmebehandlungen bzw. Ofenabkühlungen vermieden werden [Ots98]. Neuste Studien konnten weiterhin zeigen, dass Ti(Ni,Cu)-Legierungen im Vergleich zu NiTi deutlich bessere Ermüdungseigenschaften der Pseudoelastizität und des FGE durch eine hohe Kompatibilität von Martensit und Austenit aufweisen [Fre08, Gro09].

Die genannten Vorteile von Ti(Ni,Cu) machen diese Legierung insbesondere interessant für die Anwendung als Aktormaterial und im Bereich der Dämpfung [Bis03]. Eine Nutzung des Materials im Bereich der Biomedizin ist nicht zu erwarten, da Cu als Zellgift bekannt ist und zusätzlich zum Ni die biologischen Eigenschaften negativ beeinflussen kann [Bue00].

2.2 Verfahrenstechnik

2.2.1 Herstellung poröses NiTi in der Literatur

Durch den hohen Schmelzpunkt um 1310 °C ist bisher die Herstellung von porösen NiTi-Legierungen auf pulvermetallurgische Herstellungsrouten limitiert. Schmelzphasenprozesse unter Zugabe von Treibmitteln wie z.B. TiH_2 , wie sie für Aluminium- und Magnesium-Schäume aus der Literatur bekannt sind [Goo07, Wit06], können durch die hohe Reaktivität und den hohen Schmelzpunkt von NiTi bisher nicht genutzt werden.

Bei den Herstellungsrouten von pulvermetallurgischem, porösem NiTi sind zwei Ansätze zu unterscheiden. Das Ausgangspulver kann entweder eine Mischung der Elementpulver von Ni und Ti sein oder es wird mit vorlegiertem NiTi-Pulver gearbeitet. Im Folgenden werden die in der Literatur bekannten pulvermetallurgischen Verfahren jeweils kurz erläutert.

2 Grundlagen

I Mischung der Elementpulver Ni und Ti:

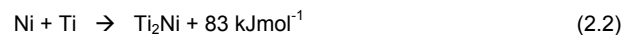
la Self-propagating high-temperature synthesis (SHS): Beim SHS Prozess, der gleichbedeutend der Combustion Synthesis (CS) ist, wird ein Pressling aus einer Mischung von elementarem Ni- und Ti-Pulver an einer Seite entzündet. Die dadurch primär ablaufende exotherme Reaktion



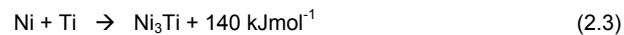
verursacht die Bildung von porösem NiTi durch eine sich selbst erhaltende Reaktionsfront, die durch das Material wandert [LiB00]. Durch die exotherme Reaktion bilden sich partiell Schmelzphasen. An diesen Bereichen wiederum entstehen durch Kapillarkräfte die erwünschten Makroporen. Zusätzlich kommt es zu Poren, die durch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Ni und Ti entstehen. Da Ni schneller als Ti diffundiert, bilden sich an den Stellen ehemaliger Ni-Partikel Leerstellen und Poren. Dieser Effekt wird nach seinem Entdecker als Kirkendall-Effekt bezeichnet [Udo90].

SHS ist für NiTi [Yi90, Zhu91] und für andere Legierungssysteme [Dun95] lange bekannt und wird im Bereich des NiTi bis heute intensiv untersucht [LiB00, LiY02, Chu04, Chu04b, Chun04, Kim04, Yua04, Yeh04, Zhu04, Bis05, Chu05, Chu06, Jia06]. Der Vorteil der Methode ist die schnelle Durchführbarkeit und die gute Energieeffizienz. Hauptsächlich offene Porenstrukturen mit Gesamtporositäten im Bereich von 45-65% und Porengrößen von 120-600 µm können mit dieser Methode erzielt werden. Erste Tierstudien belegen zusätzlich ein Einwachsen von Knochenzellen in die offenporöse NiTi-Struktur [Tuu03, Kim04]. Ein über die SHS-Methode hergestelltes NiTi-Bandscheibenimplantat ist bereits kommerziell unter dem Handelsnamen ActiporeTM erhältlich und wird von der Fa. Biorthex Inc. (Kanada) vertrieben [Rha07, Bio08]. Das Verfahren zur Herstellung des porösen NiTi über die SHS Methode für medizinische Anwendungen ist durch ein Patent der Fa. Biorthex geschützt [Gju99].

Trotz der großen Vorteile der SHS-Methode zur Herstellung offenporöser NiTi-Legierungen ist durch den raschen Verlauf der exothermen Reaktion die Kontrolle der Porengröße, Porenform und Gesamtporosität und die Vermeidung von chemischen Inhomogenitäten schwierig. Insbesondere Ti₂Ni und Ni₃Ti-Phasen können sich in unerwünschten Nebenreaktionen gemäß



bzw.



bilden. Die Ausbildung dieser spröden Phasen wirkt sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des porösen NiTi aus. Zusätzlich ermöglicht die Methode keine endkonturnahe

Bauteilfertigung, was gerade bei der schwer zu bearbeitenden FGL NiTi [Mer08, Wu99, Wei01] nachteilig im Hinblick auf eine komplexe Formgebung ist.

Ib Heißisostatisches Pressen (HIP) mit Argon: Eine weitere Methode zur Herstellung poröser NiTi-Legierungen aus Elementpulvern ist der HIP-Prozess unter Ar-Expansion. Dieser Prozess wurde bereits 1988 von Kearns et al. für Titan-Schäume eingeführt [Kea88] und für andere Titanlegierungen erweitert und optimiert [Sch98, Dav01]. Von Lagoudas und Davis wurde der Prozess auf NiTi übertragen [Lag02]. Der Prozess nutzt das heißisostatische Pressen zum Einschließen und Komprimieren von Ar-Gas zwischen benachbarten Metallpulverteilchen, die bei geeigneten Temperaturen und Drücken in verschweißten HIP-Kapseln versintern. Im Fall von NiTi wird hierbei elementares Ni- und Ti-Pulver unter Zusatz von Argon verwendet. Während des HIP-Prozesses kommt es zum Versintern der Elementpulver. In einem anschließenden Glühprozess bei 900°C expandiert das eingeschlossene Ar-Gas und bildet Makroporen mit einem Volumenanteil von 42-45% [Lag02]. Die durch diesen Prozess hergestellten porösen Formkörper zeigen eine ausgeprägte Ausbildung von Ni_3Ti und NiTi_2 Phasen, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Zwar konnten pseudoelastische Eigenschaften an dem Material nachgewiesen werden, die Ausprägung des Effekts war jedoch durch ein frühes Auftreten von Mikrorissen gering [Lag02, Ent04].

Neben diesen Nachteilen ist das beschriebene Verfahren aufgrund der hohen Kosten des HIP-Prozesses und der allgemein aufwendigen Prozessführung nicht wirtschaftlich und erlaubt zusätzlich keine endkonturnahe Bauteilfertigung.

Ic Kapselfreies heißisostatisches Pressen: Beim kapselfreien HIP-Prozess wird elementares Ni- und Ti-Pulver gemischt und homogenisiert. Die Pulvermischung wird uniaxial mit Drücken um 100 MPa vorverdichtet und die Presslinge werden im Anschluss kapselfrei bei 1050°C für 3h unter einem isostatischen Druck gesintert [Yua06]. Unterschiedliche Porositäten werden sowohl in ihrer Größe als auch der Gesamtporosität durch eine Variation des isostatischen Drucks während des HIP-Prozesses erreicht. Durch Drücke im Bereich von 30-150 MPa konnten Porositäten von 24-42% eingestellt werden mit Porengrößen im Bereich von 50-200 μm [Yua06]. Ein Patent zur Herstellung pseudoelastischer, poröser FGL für biomedizinische und ingenieurwissenschaftliche Anwendungen mit Hilfe des kapselfreien HIP-Prozesses wurde 2007 von Yuan et al. eingereicht [Yua07]. Auch in diesem Prozess ist die Vermeidung unerwünschter, spröder Phasen wie Ti_2Ni und Ni_3Ti schwierig, ebenso wie eine kommerzialisierbare, endkonturnahe Herstellung komplexerer Bauteile.

Bei einer weiteren Methode des kapselfreien HIP wird Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) als Platzhalter verwendet [Zha06, Zha07, Zha07b, Wu07]. Hierbei werden die Ni- und Ti-Pulver mit NH_4HCO_3 vermischt, uniaxial verpresst und der Platzhalter anschließend bei einer Temperatur von 200°C unter Ar zersetzt. Die porösen Grünlinge werden anschließend bei 1050°C und 50 MPa für 3h kapselfrei heißisostatisch verpresst, wobei sich die geschlossene Mikroporosität verdichtet und die offene Makroporosität erhalten bleibt. Der Vorteil der Methode ist die einfache Kontrolle der Makroporen [Zha07, Wu07]. Zusätzlich wurden mit diesem Verfahren bereits erste in ihrer Porosität gradierte Bauteile aus NiTi hergestellt [Zha06, Zha07b]. Der Nachteil ist auch hier durch die Arbeit mit Elementpulvern die Kontrolle chemischer Inhomogenitäten und der teure HIP-Prozess.

2 Grundlagen

Id Sintern (mit Treibmitteln): Beim Sintern von vorkompaktierten elementaren Ni- und Ti-Pulvern ohne ein Zünden zum Starten des SHS-Prozesses werden die Porositäten direkt durch den initialen Pressdruck, die Ausgangspartikelgrößen und -formen und die Sintertemperaturen und -haltezeiten bestimmt [Fuc00]. Die erreichbaren Gesamtporositäten und insbesondere die Porengrößen sind jedoch limitiert. Höhere Porositäten können erreicht werden durch das Zumischen eines Treibmittels wie TiH_2 [Li98]. Bei hohen Temperaturen wird der Wasserstoff des TiH_2 zersetzt. Die dadurch erreichten Porositäten liegen im Bereich von 30-40% [Li98, Li00]. Ein großes Problem dieser Methode ist neben einer schwierigen Kontrolle der Porosität auch hier die Ausbildung zahlreicher Fremdphasen wie Ni_3Ti , Ti_2Ni und von elementarem Ni und Ti [Li99].

II Vorlegiertes NiTi:

Ila HIP mit Argon: Das bereits beschriebene Verfahren, poröse Metalle über den HIP-Prozess und eingeschlossene, nach dem Abkühlen expandierende Ar-Blasen herzustellen, wurde von Oppenheimer et al. 2004 [Opp04] auf NiTi mit vorlegiertem NiTi-Pulver übertragen und die Ergebnisse wurden ausführlich 2005 von Greiner et al. [Gre05] diskutiert. Das Material zeigt sehr gute mechanische und pseudoelastische Eigenschaften mit reversiblen Verformungen bis 7%. Die maximal erreichten Porositäten lagen jedoch unter 20% bei Porengrößen großteils im Bereich von 10-20 μm . Zusätzlich war die Porosität inhomogen über das Bauteil verteilt. Auch wenn das Verfahren durch eine Optimierung Porositäten im Bereich 20-30% mit Porengrößen von 75-250 μm verspricht, wie bereits für reines Titan gezeigt [Dav01, Mur04], ist die Prozessführung aufwendig, schwer kommerzialisierbar und im Hinblick auf die erreichbaren Porositäten limitiert.

Ilb HIP mit Platzhalter: Ein Ansatz, der dem in der vorliegenden Arbeit von der Prozessführung am nächsten kommt, ist das heißisostatische Pressen mit Hilfe von Platzhaltern. Hierbei wird eine definierte Platzhaltermenge mit vorlegiertem NiTi-Pulver vermischt und in Edelstahl Kapselmaterial heißisostatisch verpresst. Als Platzhaltermaterialien werden NaF [Ban07] und NaCl [Ban08] verwendet, die nach dem Entfernen der Kapseln aus den Bauteilen in Wasser gelöst werden können. Die mikrostrukturellen und mechanischen Ergebnisse sind insbesondere für NaCl als Platzhalter viel versprechend [Ban08]. Offene Porositäten im Bereich von 32-36% mit Porengrößen von 70-400 μm konnten über diese Methode erreicht werden. Druckfestigkeiten > 1000 MPa bei maximalen Stauchungen > 42% und ein E-Modul im Bereich von 4-25 GPa machen das Material interessant für die Anwendung als Implantatmaterial. Der FGE konnte ebenfalls mit einer reversiblen Verformung bis zu 4% nachgewiesen werden. Der limitierende Faktor bei dieser Methode muss jedoch auch hier in der teuren Prozessierung gesehen werden, da eine endkonturnahe Bauteilherstellung nicht möglich ist.

Ic Spark Plasma Sintern: Ein weiterer Ansatz zur Herstellung poröser NiTi-Legierungen aus vorlegiertem NiTi wird von Zhang et al. beschrieben [Zha05]. Das Ziel dieser Arbeit war es, über Spark Plasma Sintern (SPS) hochduktilen, poröses NiTi herzustellen. Der Vorteil des SPS ist, dass durch das Aufbringen hoher gepulster Ströme auf das kompaktierte, vorlegierte NiTi-Pulver geringere Temperaturen und Haltezeiten zur Versinterung der Bauteile benötigt werden [Zha05]. Durch die Verwendung grober Pulver mit einem d_{50} -Wert von 150 μm konnte NiTi mit Porositäten von 13-25% bei Temperaturen zwischen 750-800°C unter 5-25 MPa Druck und einer Haltezeit/Pulszeit von 5 min hergestellt werden. Auch wenn über dieses Verfahren sehr

schnell poröses NiTi erzeugt werden kann, sind die Porositäten gering mit zusätzlich kleinen Porengrößen, die mit der schlechten Versinterung des groben Ausgangsmaterials korrelieren. Die mechanischen Eigenschaften sind zusätzlich, insbesondere für das 25% poröse NiTi, durch die Ausbildung intermetallischer Phasen und eine unvollständige Versinterung des Materials unzureichend.

2.2.2 Pulvermetallurgie mit Platzhalter

Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz zur Herstellung endkonturnaher, hochporöser NiTi-Bauteile ist die Kombination des Metallpulverspritzgusses mit der Platzhaltermethode. Die hierfür wichtigen Grundlagen sind im Folgenden zusammengestellt.

I Metallpulverspritzguss: Der Metallpulverspritzguss (Metal Injection Moulding, MIM) ist ein Verfahren, dass zu Beginn der 70er Jahre in den USA entwickelt wurde [Ger97]. Der MIM-Prozess ist ein aus der Kunststoffverarbeitung abgeleitetes Verfahren und wurde in kurzer Zeit als eine sehr viel versprechende Methode studiert und diskutiert, um komplexe, frei gestaltete Bauteile in der Pulvermetallurgie massenproduktionsnah herzustellen [Kry04]. Das Grundprinzip basiert darauf, dass durch die Zugabe einer oder mehrerer organischer Komponenten zum Metallpulver ein fließfähiges Gemisch (sog. Feedstock) entsteht, das unter Druck und Temperatur in eine beliebige Form eingespritzt werden kann. Die Organik hält das Bauteil bis zum Sinterschritt in Form, so dass sich die Herstellung komplexer Bauteile einfach realisieren lässt. Der Prozess erfordert eine Reihe aufeinander folgender Schritte, die im Folgenden kurz und im Experimenterteil dieser Arbeit detaillierter erläutert werden:

- Mischen und Homogenisieren des Metallpulvers mit den organischen Komponenten (Binder) in einem beheizbaren Knet- oder Scherwalzenextruder
- Granulieren des Binder-Metall-Gemischs → Feedstock
- Einspritzen des Feedstocks unter definiertem Druck und Temperatur in eine geschlossene Form → Grünling
- Entfernen einer der Binderkomponenten aus Grünling (meist über Lösungsmittel; katalytisch oder über den Wickprozess) → Erzeugung einer offenen Porosität
- Thermisches Entfernen der zweiten Binderkomponente (→ Braunling) mit anschließender Sinterung des Bauteils
- Gegebenenfalls Nachbearbeitung des gesinterten Bauteils

War der Prozess lange auf kleine Bauteile limitiert [Gas91], werden heute bereits Bauteile mit Massen bis zu 1000 g und Durchmessern von 2-50 mm realisiert [Pet00, Hul97]. Das Hauptanwendungsgebiet liegt jedoch immer noch in der Herstellung kleiner, komplexer Bauteilgeometrien. Ein weiterer Vorteil des MIM ist das Potential, gradierte Bauteile herstellen zu können. Die dadurch möglichen Kombinationen unterschiedlicher Werkstoffe mit verschiedenen mechanischen oder physikalischen Eigenschaften oder auch die Gradierung von Bauteilen in ihrer Porosität werden seit einigen Jahren intensiv erforscht [Hau08, Har08, Dou08, Cys08].

2 Grundlagen

MIM steht in Konkurrenz zu anderen Fertigungsverfahren und wird insbesondere wirtschaftlich bei komplexen Bauteilen mit hohen Stückzahlen. Zur besseren Einordnung stellt Abbildung 2.13 die Wirtschaftlichkeit verschiedener Fertigungsverfahren in Abhängigkeit der Stückzahl und der Komplexität der Bauteile dar.

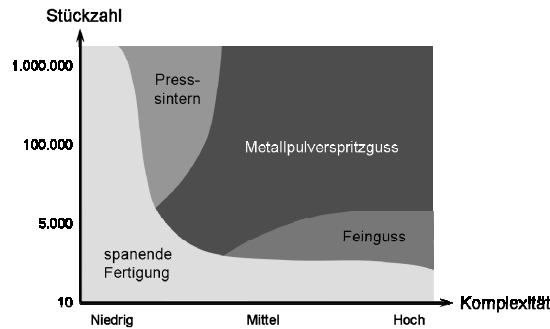


Abbildung 2.13: Wirtschaftliche Anwendungsbereiche verschiedener Fertigungsverfahren in Abhängigkeit der Stückzahlen und der Komplexität der Bauteile.

Im Fall von NiTi ist MIM insbesondere wirtschaftlich zur Herstellung komplexer Bauteile mit hohen Stückzahlen, da eine spanende Bearbeitung schmelzmetallurgisch hergestellter Halbzeuge nur schwer umsetzbar ist. Die klassische pulvermetallurgische Herstellung durch Pressverfahren ist bei Einsatz vorlegierter NiTi-Pulver durch die sphärische Form der Pulverpartikel und das Auftreten des FGE beim Entlasten des Presslings unmöglich. Der Einsatz von Elementpulvern zur Herstellung dichter Bauteile erlaubt zwar den Einsatz von Presstechniken, ist aber aufgrund der schwer kontrollierbaren exothermen Reaktion und des Kirkendall-Effekts beim Sintern nicht Ziel führend.

Eine wichtige Voraussetzung für den erfolgreichen MIM-Prozess ist die geeignete Auswahl von Pulvern. Es werden aufgrund ihrer guten Fließfähigkeit bevorzugt sphärische Partikel mit einer geringen Partikelgröße genutzt [Ger97]. Die Vor- und Nachteile verschiedener charakteristischer Pulvereigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Charakteristika von Pulvern und ihre Vor- und Nachteile für den MIM-Prozess [Ger97].

	Vorteile	Nachteile
Geringe Partikelgröße	Höhere Sinteraktivität und Maßhaltigkeit, geringere Spritzdefekte, Herstellung feinerer Strukturen	Langsamere Entbinderung Höhere Kosten Mehr Verunreinigungen Größerer Sinterschrumpf
Sphärische Form	Höhere Packungsdichte besseres Fließverhalten	Geringere Festigkeit Formverlust während Entbinderung Höhere Herstellungskosten
Breite Verteilung	Höhere Packungsdichte Geringerer Sinterschrumpf	Mehr Qualitätsprobleme Inhomogene Mikrostruktur Langsamere Entbinderung Höhere Entmischungsgefahr

Zur Verwendung von MIM mit vorlegiertem, gasverdüstern NiTi-Pulver wurden im Jahr 2002 Patente in den USA [Pat02] und in Deutschland eingereicht [DPA02]. Zahlreiche Arbeiten zur Optimierung des Verfahrens wurden seit dem im Bereich von MIM und HIP von NiTi veröffentlicht [Sch03, Kro05, Kro05b, Men06, Men08, Men08b, Kne08]. Es konnten endkonturnahe Bauteile mit voll ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften hergestellt werden, die von den mechanischen Eigenschaften vergleichbar und konkurrenzfähig zur Schmelzmetallurgie sind [Men06, Men08, Men08b]. In einer Studie zur Herstellung einer medizinischen NiTi-Fußklammer wurde das Potential der Methode für die Biomedizin nachgewiesen [Kro05, Kro05b]. Durch eine weitere MIM-Modellgeometrie wurde der FGE für Rohr-Verbindungshülsen erfolgreich demonstriert und genutzt [Kro05b]. Die Methode wurde 2008 übertragen zur Herstellung sehr kleiner, komplexer NiTi-Bauteile mit Hilfe des μ -MIM-Prozesses [Img08].

II Platzhalter: Durch den Einsatz von geeigneten Platzhalterwerkstoffen können pulvermetallurgisch hochporöse Metallformkörper hergestellt werden. Die Metallpulver werden mit den Platzhaltern verdichtet, die nach oder während des Sinterprozesses wieder aus den Bauteilen entfernt werden. Offenporöse metallische Schäume können hergestellt werden, deren Porenanteil, -form und -größe durch die Wahl des Platzhalters und durch das Mischungsverhältnis mit dem Metallpulver bestimmt und kontrollierbar sind. Unterschiedliche Platzhaltermaterialien sind aus der Literatur bekannt wie NaCl für poröses Aluminium [Hak06], Harnstoff für Edelstahl, Titan, Nickelbasislegierungen [Sti98, Bra00, Bra00b] und Aluminium [Jia05], Polymere [Zhan05, Nis04, Nis05, Mat04, Oku03] und Kaliumcarbonat [Zha05b] für Magnesium, Edelstahl und Aluminium, Natriumcarbonat für Nickelschäume [Li06] und Ammoniumhydrogencarbonat [Lap04, Bra03, Bra04, Sch08] und Magnesium [Ese07] für Titanschäume.

Insbesondere für Titan konnte hierbei das hohe Potential der Platzhaltermethode für Implantatanwendungen gezeigt werden. Mit Ammoniumhydrogencarbonat als Platzhalter konnten eine offenporöse Ti-Pfanne für die Hüftendoprothetik [Bra04] und porös beschichtete Zahnimplantate hergestellt werden [Sch08]. In Tierversuchen wurde nachgewiesen, dass ein nach dieser Methode hergestellter poröser Ti-Zylinder eines Durchmessers von 5 mm nach 12 Wochen im Oberschenkelknochen vollständig mit Knochen durchwachsen war [Ste05]. Das Verfahren zur Herstellung von porösem Titan mit NH_4HCO_3 als Platzhalter wurde von der Fa. Synthes lizenziert, die mit dieser Methode hergestellte, offenporöse Ti-Wirbelsäulenimplantate 2007 auf den Markt gebracht haben (PlivioPore™, Fa. Synthes). Porositäten im Bereich von 100-700 μm mit Gesamtporositäten von 60-65% wurden in einer detaillierten Studie für die Anwendung von porösem Ti als bevorzugt herausgestellt [Imw07].

Die Porenform ist prinzipiell flexibel und abhängig von den verwendeten Platzhaltermaterialien [Sti98]. Die Verwendung eckiger im Vergleich zu runden Platzhaltern erhöht den Anteil der interkonnektierenden Poren, wohingegen runde Poren die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflussen können [Bra00b].

Laptev beschreibt eine Methode zur endkonturnahen Bauteilfertigung unter Beibehaltung der offenen Porosität, bei der gepresste Grünkörper durch konventionelle Methoden wie Bohren, Sägen und Drehen endkonturnah bearbeitet werden [Lap04]. Der Bearbeitungsschritt im

2 Grundlagen

Grünzustand hat den zusätzlichen Vorteil, dass Verunreinigungen des gesinterten, porösen Bauteils somit vermieden werden können.

Die von Laptev beschriebene Methode, die ohne Binderzusätze umsetzbar ist, kann nicht direkt auf die FGL NiTi übertragen werden. Die Formgedächtniseigenschaften und die sphärische Form des vorlegierten NiTi-Pulvers unterbinden die Möglichkeit, eine Pulver-Platzhalter-Mischung ohne Binderzusatz zu kompaktieren. Ein Ansatz aus der Literatur, die Platzhaltermethode für NiTi zu nutzen, ist die bereits erwähnte Verwendung von NaF [Ban07] und NaCl [Ban08] im HIP-Prozess. Trotz guter mechanischer und mikrostruktureller Ergebnisse, ist dieser Prozess nur schwer wirtschaftlich auf komplexe Bauteilgeometrien zu übertragen. Mit Ni- und Ti-Elementpulvern und Ammoniumhydrogencarbonat als Platzhalter wurden definiert poröse NiTi-Bauteile über das kapselfreie heißisostatische Pressen hergestellt [Zha06, Zha07, Zha07b, Wu07]. Hierbei konnten auch zum ersten Mal in ihrer Porosität gradierte Bauteile hergestellt werden [Zha07b]. Die Nachteile dieses Prozesses durch die Nutzung von Elementpulvern wurden bereits diskutiert.

Die Kombination der Platzhaltermethode mit dem MIM-Prozess wurde bereits für Edelstahl und Aluminium erfolgreich umgesetzt [Nis04, Nis05, Oku03, Mat04]. Hierbei wird Polymethylmethacrylat (PMMA) als polymerer Platzhalter verwendet. Mikroporöse Bauteile, teilweise mit einer gradierten Porosität [Oku03], konnten über dieses Verfahren endkonturnah hergestellt werden.

In einer Veröffentlichung aus 2008 von Hu et al. wurde durch die Kombination des SHS-Prozesses mit dem MIM-Prozess poröses NiTi aus Ni- und Ti-Elementpulvern hergestellt [Hu08]. Sowohl eine mechanische Charakterisierung als auch eine Diskussion der Formhaltigkeit der Bauteile fehlen in dieser Veröffentlichung und es ist zu erwarten, dass die bereits beschriebene Problematik bei der Verwendung von Elementpulvern beide Faktoren negativ beeinflussen wird.

Nach einer vom Forschungszentrum Jülich patentierten Methode [Nel06] wurden erste Ergebnisse zur Herstellung von porösem NiTi mit vorlegiertem NiTi-Pulver und NaCl als Platzhalter mit Hilfe des MIM-Prozesses 2005 vorgestellt [Men05, Men06b]. Die Problematik, die sich auch während einer Diplomarbeit [Gur05] herausstellte, ist eine komplizierte und zeitaufwendige Prozessführung, eine unzureichende Formhaltigkeit der Bauteile, relativ hohe C- und O-Verunreinigungsgrade und eine noch fehlende, anwendungsnahe mechanische und biologische Charakterisierung der so hergestellten porösen NiTi-Bauteile.

III Pulverherstellung NiTi: Vorlegiertes NiTi-Pulver, in dem die intermetallische Phase NiTi und somit auch die Formgedächtniseigenschaften bereits vorliegen, kann auf unterschiedliche Weisen hergestellt werden. Die am häufigsten diskutierten Methoden sind das Gasverdüsen und das mechanische Legieren [Due04]. Für die Anwendung im MIM-Prozess hat sich gasverdüstes NiTi-Pulver etabliert [Kro05, Kro05b, Men06, Men08, Men08b, Img08, Kne08]. Zwei unterschiedliche Gasverdüsungsverfahren sind hierbei zu unterscheiden.

Das von der Fa. TLS verwendete EIGA-Verfahren (EIGA = Electrode Induction-melting Gas Atomization) wurde speziell für die Erzeugung von Pulvern reaktiver Metalle wie Titan entwickelt. Der Vorteil des Verfahrens ist die Kombination der Inertgasverdüsung mit einem tiegfleien Schmelzprozess. Eine rotierende Elektrode aus der gewünschten NiTi-Legierung

wird in einer stromdurchflossenen Spule durch Induktion berührungslos aufgeschmolzen. Die Schmelze tropft von der Elektrode direkt in ein Gasdüsensystem, in dem das Metall zerstäubt wird. Die erzeugten Pulverpartikel erstarren in einem Verdüsungsturm und werden in Pulverbehältern aufgefangen. Aufgrund des berührungslosen Aufschmelzens ist die Herstellung reiner Pulver möglich, die frei von keramischen Verunreinigungen sind und nur geringe Gehalte an Sauerstoff aufweisen. Durch die hohe Abkühlrate ergeben sich feine Mikrostrukturen. Die Elektrode kann eine Länge bis 700 mm bei einem Durchmesser bis 65 mm aufweisen. Das Ausgangsmaterial ändert während des Verdüungsprozesses seine chemische Zusammensetzung nicht. Das Verdüungsgas ist im Fall von NiTi Argon.

Das NANOVAL-Verfahren arbeitet mit einer Verdüung der Metallschmelze aus Graphittiegeln. Hierbei strömt ein Gas mit dem Druck p_1 um eine Schmelzdüse in eine Lavaldüse, wodurch ein klassischer konvergent-divergenter Strömungskanal entsteht. Der Druck hinter der Lavaldüse ist p_2 . Im engsten Querschnitt der Lavaldüse wird Schallgeschwindigkeit erreicht, danach je nach Druckverhältnis p_1/p_2 sogar Überschall. Die Gasströmung ist in Folge der extremen Beschleunigung und der kurzen Anlaufstrecke streng laminar. Der Schmelzfaden wird immer dünner gezogen, bis er durch den so genannten NANOVAL-Effekt spontan aufplatzt. Dieser nicht-turbulente Zerteilmechanismus liefert sehr feine und runde Pulver in einer engen Größenverteilung. Im Vergleich zu turbulenten Verfahren treten weniger Satellitenbildungen, das heißt Anhaftungen von feineren Partikeln und Schmelzhäuten auf bereits erstarrten Pulverpartikeln, auf. Das Verfahren ist von der Fa. NANOVAL patentiert.

IV Sintern: Die Grundlage des Sinterns sind physikalische Vorgänge, die zu einer Entfernung der Mikroporosität pulvermetallurgisch hergestellter Bauteile führen. Makroskopisch ist dies in der Regel mit einer Schrumpfung der Bauteile verbunden. Variationen des Sinterns sind Festphasensintern, Flüssigphasensintern und das Reaktionssintern. Beim Heißpressen (HP) bzw. dem heißisostatischen Pressen (HIP) wird der Sinterprozess zusätzlich durch das Aufbringen eines externen Drucks unterstützt.

Die Haupttriebkraft beim Sintern ist die Reduktion der freien Enthalpie des dispersen Systems der vorverdichteten Pulverbauteile. Die Reduktion kann durch ein Verkleinern der äußeren und inneren Oberflächen des Systems erreicht werden. Die hierbei auftretenden Transportmechanismen sind im Wesentlichen Diffusionsprozesse, die von Größen wie Temperatur, Zeit, Partikelgröße und Gründichte beeinflusst werden. Da die Aktivierungsenergie der Diffusionsprozesse durch hohe Temperaturen herabgesetzt wird, liegen technische Sintertemperaturen im Bereich von 60% bis 80% der Schmelztemperatur des zu sinternden Materials. Beim drucklosen Sintern vorlegierter NiTi-Pulver sind noch höhere Temperaturen notwendig. Der hohe Ordnungsgrad im Kristallgitter der intermetallischen Verbindung NiTi führt zu hohen Aktivierungsenergien für die Eigendiffusion der Atome, so dass in dieser Arbeit Sintertemperaturen bis > 95% der Schmelztemperatur von NiTi und Haltezeiten bis 10h zur Entfernung der Mikroporosität erforderlich waren. Abbildung 2.14 stellt die drei Phasen des Sinterns dar, die im Folgenden kurz erläutert werden.

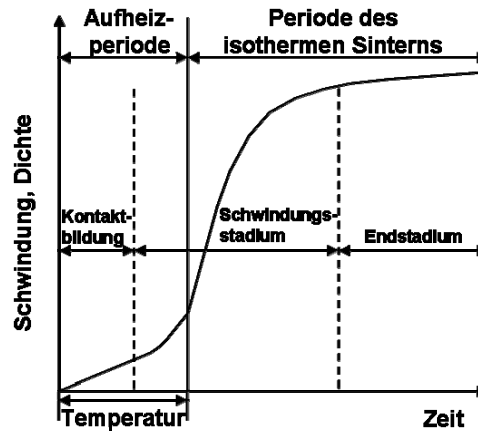


Abbildung 2.14: Unterteilung des Sinterprozesses in die drei Stadien: Kontaktbildung, Schwindungsstadium und Endstadium [Sch88].

Zur einfachen Veranschaulichung und zum Verständnis des Sinterprozesses kann ein Zwei-Teilchen-Modell genutzt werden [Sch92]. In Abbildung 2.15 ist dieses dargestellt. Zwei kugelförmige Teilchen mit dem Radius a_0 und dem Abstand L_0 der Mittelpunkte der Kugeln bilden nach dem Durchlaufen der verschiedenen Sinterstadien zur Verringerung der Gesamtoberfläche eine neue Kugel mit dem neuen Radius a_f .

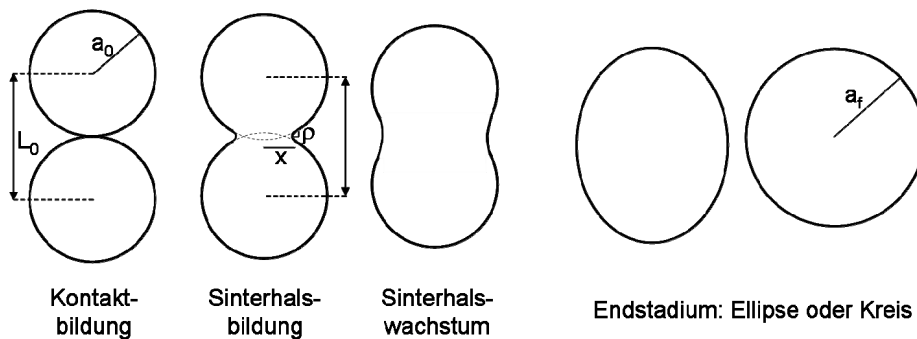


Abbildung 2.15: Darstellung des Sinterprozesses am Zwei-Teilchen-Modell [Sch92].

Die einzelnen Stadien aus Abbildung 2.14 bzw. Abbildung 2.15 können durch folgende Vorgänge erklärt werden.

IVa Anfangsstadium / Kontaktbildung: Das Anfangsstadium des Sinterns zeichnet sich durch eine Ausbildung eines Sinterhalses mit einem Radius x und einer konkaven Krümmung ρ aus. Diese Kontaktbildung wird durch den Kapillardruck p gesteuert, der nach der Laplace-Gleichung für die Sinterhalsoberfläche als

$$p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (2.4)$$

mit γ als Oberflächenspannung beschrieben werden kann. Aus der Gleichung wird deutlich, dass sich auf den konvex gekrümmten Partikeloberflächen außerhalb des Sinterhalses Druckspannungen und in den konkav gekrümmten Sattelflächen Zugspannungen ausbilden. In den Bereichen unter Zugspannungen (Sinterhalse) entstehen somit Leerstellenquellen und im Bereich der Druckspannungen (Sattelflächen) bilden sich Leerstellensenken. Zum Ausgleich dieser Differenz kommt es zum Materialfluss durch Volumen- und Oberflächendiffusionen, die den Ausbau der Sinterhalsregion und gleichzeitig ein Annähern der beiden Teilchen bewirkt. Das Kontaktbildungsstadium ist bei einer Schwindung von 5% abgeschlossen [Sal07].

IVb Schwindungsstadium: Nach dem Kontaktstadium bilden sich durch ein Fortsetzen des Sinterhalswachstums große Kontaktflächen zwischen den Pulverpartikeln aus (Korngrenzen). Zwischen den ehemaligen Pulverpartikeln verbleibt dabei eine durchgängige Porenstruktur, die immer mehr verdichtet wird, bis einzelne, isolierte Poren die Struktur dominieren. Ab einer Restporosität von 5 bis 10% liegen bevorzugt geschlossene Poren vor, die das Ende des Zwischenstadiums kennzeichnen. Die Materialtransportmechanismen, die im Schwindungsstadium dominieren sind Korngrenzen- und Volumendiffusionen.

IVc Endstadium: Nachdem eine geschlossene Porenstruktur im Bauteil erreicht wurde, sind aufgrund der minimierten freien Oberfläche nur noch geringe Triebkräfte zur weiteren Verdichtung des Bauteils vorhanden. Durch die Oberflächenspannungen liegen in diesem Stadium die Poren linsenförmig an den gebildeten Korngrenzen vor. Lediglich über diese Korngrenzen kann eine zusätzliche Verdichtung des Materials erfolgen, da sie Leerstellensenken, die verbleibenden Poren hingegen Leerstellenquellen sind. Durch einen Diffusionsstrom zwischen dieser Leerstellendifferenz kommt es zum weiteren Materialtransport und im optimalen Fall zu einer vollständigen Verdichtung des Bauteils.

In diesem Stadium der Sinterung kommt es zusätzlich zu einem fortschreitenden Kornwachstum und die Poren können hierbei in das Innere der Körner übergehen. Zur Verringerung der Oberflächenspannung nehmen diese Poren dann eine Kugelform an und können aufgrund der geringen Triebkräfte nur noch durch den HIP-Prozess eliminiert werden. Ein zu starkes Kornwachstum bei noch deutlich vorhandenen Restporositäten wird als Übersintern bezeichnet und wirkt sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils aus.

2.3 Anwendungsnahe Charakterisierung

Die erste dokumentierte Anwendung von FGL war die Cryofit® Verbindung, die 1971 als NiTi-Verbindungselement von hydraulischen Rohrleitungen aus Titan im Grumman F-14 Flugzeug eingesetzt wurde [Ots98]. In den folgenden Jahren wurden weitere Anwendungen hauptsächlich in finanzkräftigen Bereichen wie der Militärtechnik gefunden. Zum Einsatz kamen elektrische Anschlussklemmen und andere Verbindungselemente aus NiTi. Besonders in den 80er Jahren gab es Bemühungen, FGL auch für zivile Anwendungen zu nutzen, wie z.B. in Klimaanlage, Brillengestellen und Bügel-BHs [Ots98]. Anwendungen im Bereich der Aktorik kamen durch die Nutzung des ZWE von FGL hinzu. Der eigentliche Durchbruch von NiTi wurde

2 Grundlagen

Anfang der 90er Jahre durch die Verwendung des FGE in der Biomedizin erreicht [Ots98]. Die konstante Einsatztemperatur (Körpertemperatur = 37°C) ist für die temperatursensible Legierung NiTi bei Implantatanwendungen von Vorteil.

2.3.1 Implantatanwendung

Der Nutzen von dichtem NiTi für medizinische Zwecke wurde bereits Anfang der 70er Jahre diskutiert [Cut73]. Das erste klinisch erfolgreich verwendete NiTi-Implantat war der Simon Nitinol Filter, der 1977 unter Nutzung des 1WE eingesetzt wurde, um minimal-invasiv Lungenembolien zu behandeln [Sim77]. Die erste serienmäßige biomedizinische Anwendung von NiTi waren orthodontische Drähte [Osh92]. Bis heute werden eine große Anzahl von Implantaten und Werkzeugen in der Zahnmedizin, der Kieferchirurgie und -orthopädie verwendet. Seit Mitte der 90er Jahre hat sich für NiTi zusätzlich ein großer Markt im Bereich der Kardiologie und Angiologie erschlossen. NiTi-Endoprothesen, so genannte selbst-expandierende Stents, nutzen die Pseudoelastizität, um verengte Gefäße zu erweitern [Oes98].

NiTi als erstes funktionelles Biomaterial ist heute ein viel diskutierter Werkstoff im Bereich der Biomedizin. Die gute Biokompatibilität, vergleichbar zu Edelstahl und Titan [Thi02, Dec00, Rhy98], eine Kombination aus geringer Steifigkeit, hoher Festigkeit, geringer Dichte und Formgedächtniseigenschaften zeichnen NiTi als Implantatmaterial aus. Heute findet dichtes NiTi neben zahlreichen Anwendungen in der Kardiologie/Angiologie und der Dentalchirurgie Einsatz auch in der orthopädischen Chirurgie, der Gastroenterologie und der Urologie [Sha96, Iti94, Yah00, Jar02, Fis04, Aye07]. Ein Buch, das sich ausschließlich mit NiTi-Implantatanwendungen beschäftigt ist 2000 von Yahia erschienen [Yah00].

Anfang der 90er Jahre begann eine intensive Forschung zur Herstellung und zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften poröser NiTi-Legierungen [Iti94, Mar91, Gon92]. Die intensive Untersuchung der biologischen Eigenschaften und der potentiellen Vorteile poröser NiTi-FGL für Implantatanwendungen begann erst Ende der 90er Jahre [Rha99, Kuj03, Sim95, Kan02, Ass03, Aye99]. Das Ziel dieser Studien war die Nutzung der knochenähnlichen Eigenschaften von NiTi, die aus einer geringen Steifigkeit in Kombination mit der Pseudoelastizität resultieren. NiTi zeigt weiterhin eine viel versprechende Biokompatibilität. Die allgemeinen Vorteile poröser Metalle für Implantatanwendungen können zusätzlich genutzt werden. Insbesondere sind hierbei eine geringe Dichte, die Anpassung der mechanischen Eigenschaften durch die Porosität, ausreichende Festigkeiten und eine hohe Oberfläche und Permeabilität zu nennen.

Die ersten kommerziell erhältlichen porösen NiTi-Implantate, die die Fa. Biorthex (Kanada) bis heute unter dem Namen ActiporeTM vertreibt, werden über die SHS-Methode hergestellt und als Bandscheibenimplantat zur Versteifung einzelner Segmente der Wirbelsäule bei chronischer Instabilität genutzt [Rha07, Bio08]. Die Herausforderungen und Nachteile dieser Methode wurden bereits diskutiert, insbesondere die Gefahr chemischer Inhomogenitäten, eine unzureichende Kontrolle der Porosität und eine schwierige Bearbeitbarkeit der porösen Implantate.

Allgemein ist ein sowohl für dichtes als auch für poröses NiTi der hohe Ni-Anteil ein kontrovers diskutiertes Thema für biomedizinische Anwendungen. Ni-Ionen können allergische [Wil96, Lac96], toxische [Cas86] und sogar karzinogene [Hay97, Oli97] Effekte im menschlichen Körper

auslösen. Die positiv diskutierte Biokompatibilität von NiTi wird auf eine stabile, passivierende TiO_2 -Schicht zurückgeführt, wie sie auch für Titan bekannt ist. In der sich bildenden Schutzschicht sind jedoch beim NiTi auch Ni-reiche Phasen eingebunden. Thermodynamisch ist aber die Bildung von TiO_2 im Vergleich zu Ni-reichen Oxiden begünstigt. Zusätzlich ist das Ni durch starke kovalente Bindungen, anders als z.B. bei CoNiCrMo (33-37% Ni) und Edelstahl (10-14% Ni), an Ti gebunden [Yah00]. Eine Reihe ausführlicher Review Artikel im Bezug zur Ni-Freisetzung und der biologischen Eigenschaften von NiTi wurde von Shabalovskaya verfasst [Sha08, Sha08b, Sha04, Rhy02, Sha02, Sha02b, Sha06, Sha95]. In diesen werden Aspekte der möglichen Oberflächenbehandlungen und -beschichtungen, der Korrosionseigenschaften und der allgemeinen Biokompatibilität von NiTi diskutiert.

Ein Review Paper von Bansiddhi et al. wurde im Speziellen für poröses NiTi und dessen Potential als Knochenimplantatmaterial 2008 verfasst [Ban08b]. Durch die erhöhte Oberfläche resultierend aus der Porosität ist die Gefahr einer vermehrten Ni-Freisetzung hier noch höher. In der Pulvermetallurgie entstehen zusätzlich Oberflächen, wenn das Material nicht vollständig versintert. Am Beispiel von dichtem, pulvermetallurgisch hergestelltem NiTi konnte zwar bereits durch Zellkulturversuche eine viel versprechende Biokompatibilität gezeigt werden [Kro05], für die in der vorliegenden Arbeit gewählten Herstellungsrouten für pulvermetallurgisches, poröses NiTi sind jedoch ausführliche biologische Untersuchungen für die potentielle Anwendung des Materials als Biowerkstoff essentiell.

Im Folgenden werden die wesentlichen Kennwerte aufgeführt, die zur allgemeinen Bewertung eines Werkstoffs für den Einsatz als Knochenimplantatmaterial wichtig sind.

I Biofunktionalität: Für Knochenimplantate kommen verschiedene Biomaterialien zum Einsatz. Ziel ist es, die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften des natürlichen Knochens möglichst gut nachzubilden. In Abbildung 2.16a ist in diesem Zusammenhang der Aufbau des menschlichen Knochens gezeigt. Abbildung 2.16b zeigt das angestrebte Einwachsen von Blutgefäßen und Knochenzellen in eine poröse Implantatstruktur zur besseren Verankerung des Implantats im menschlichen Skelett.

Histologisch setzt sich der Knochen eines erwachsenen Menschen aus zwei Knochenformen zusammen, der Kompakta (Kortikalis) und der Spongiosa [Win02]. Die Kompakta bildet als dicke Schicht die äußere Struktur des Knochens. Die Spongiosa im Inneren des Knochens ist eine poröse, schwammartige Substanz, die aus kleinen Knochenbälkchen aufgebaut ist. 70 Gew.% des Knochens bestehen aus anorganischen, kristallinen Bestandteilen, vor allem Knochenapatit. Rund 30 Gew.% besteht aus organischer Knochenmatrix, deren Hauptbestandteil das Kollagen ist [Win02]. Die Kombination der beiden Materialien ermöglicht reversible Dehnungen (Kollagen) bei ausreichenden Festigkeiten (Apatit).

Nach außen wird der Knochen von der Knochenhaut, dem Periosteum, umgeben, die den Knochen über darin einwachsende Gefäße mit Blut und Nährstoffen versorgt. Innen wird der Knochen durch das Endost ausgekleidet, das die Spongiosa vom Knochenmark trennt.

2 Grundlagen

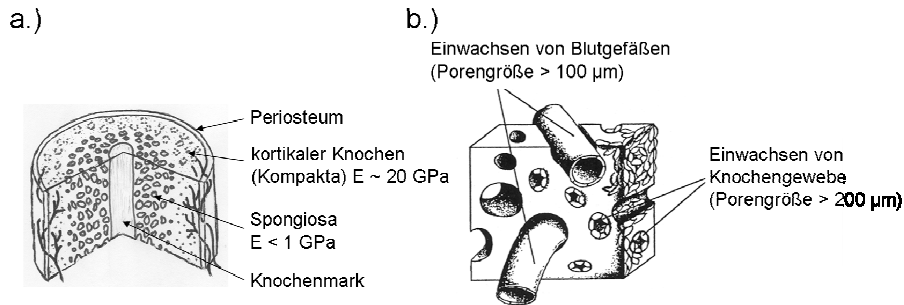


Abbildung 2.16: a.) Darstellung des Knochenaufbaus. b.) Schema zum Einwachsen von Zellen und Blutgefäßen in eine poröse Implantatstruktur [Win98].

In den mechanischen Eigenschaften unterscheiden sich Spongiosa und Kompakta deutlich. Die Eigenschaften sind aufgrund der Anisotropie der Knochenstruktur zusätzlich richtungsabhängig. Je nach Orientierung der Kollagenfasern und der organischen Bestandteile können sich lokal sehr unterschiedliche Knocheneigenschaften ergeben. Zusätzlich ändern sich auch mit zunehmendem Alter die mechanischen Eigenschaften des Knochens. Aus diesem Grund ist die Angabe einheitlicher Festigkeitswerte nur bedingt möglich. In der Literatur finden sich deshalb Werte mit einer hohen Bandbreite, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2: Festigkeit und E-Modul von Kompakta und Spongiosa des menschlichen Knochens [An00].

	Kompakta	Spongiosa
Festigkeit [MPa]	133-295	5-10
E-Modul [GPa]	14,7-34,3	0,1-0,9

Für eine dauerhaft haltbare Verbindung des Implantats zum menschlichen Skelett ist eine gut ausgebildete Implantat-Knochen-Grenzfläche essentiell [The04]. Ein großes Problem bei metallischen Implantaten ist hierbei der Unterschied zwischen dem E-Modul des Knochens (vgl. Tabelle 2) und dem des Implantats. Typische metallische Implantatwerkstoffe wie Titan (110 GPa) und Edelstahl (210 GPa) haben deutlich höhere E-Moduli als der menschliche Knochen. Das Implantat übernimmt somit aufgrund der höheren Steifigkeit die tragende Funktion im Implantat-Knochen-Verbund und verhindert die Be- und Entlastung des Knochens im natürlichen Bewegungsablauf. Diese Belastungen sind wichtig, um den spannungsinduzierten Auf- und Abbau des Knochengewebes zu ermöglichen. Die Störung dieses Gleichgewichts durch Implantate mit unangepassten Steifigkeiten wird als Spannungsabschirmung (engl. stress shielding) bezeichnet [Win98]. Es kommt zu einer steigenden Porosität des umgebenden Knochens, die eine Lockerung des Implantatmaterials bewirkt. Durch die entstehenden Mikrobewegungen zwischen Implantat und Knochen zieht sich der Knochen vom Implantat zurück und wird durch fibröses Gewebe ersetzt [Wil01]. Das Implantat muss entfernt und gegebenenfalls ersetzt werden. Abbildung 2.17 zeigt in diesem

Zusammenhang die Festigkeiten und E-Moduli gängiger Implantatmaterialien im Vergleich zum natürlichen Knochen (Kortikalis).

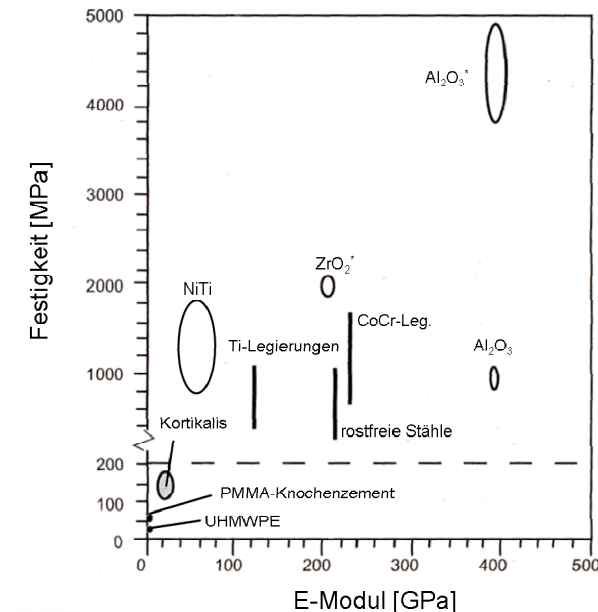


Abbildung 2.17: Vergleich der Festigkeiten und der E-Moduli verschiedener Implantatmaterialien mit natürlichem Knochen (Kortikalis). Bei den Festigkeiten handelt es sich um Zugfestigkeiten mit Ausnahme der mit * (Druckfestigkeit) gekennzeichneten Werkstoffe (nach [Win02]).

Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Spannungsabschirmung ist die Wahl von Legierungen mit knochenähnlichen E-Moduli. NiTi hat bereits im dichten Zustand einen vergleichbar geringen E-Modul (20-40 GPa im Martensit, 70-80 GPa im Austenit). Durch das Einbringen definierter Porositäten kann der E-Modul zusätzlich minimiert und an den des Knochens angepasst werden.

Eine zur Implantatoberfläche hin offene, interkonnektierende Porosität zeigt zusätzlich osteokonduktive Eigenschaften [Fuj04] und stimuliert somit die Knochenbildung über das natürliche Maß hinaus [Epp03]. Das Implantat kann vom Knochen durchwachsen werden, wodurch eine feste Knochen-Implantat-Verbindung entsteht. Zum Einwachsen von Knochengewebe in das Implantat werden Porengrößen von 100 bis 400 µm und Porositäten von 20 bis 60% als ideal angesehen [Thi01]. Porengrößen von mindestens 100 µm werden zum Einwachsen von Blutgefäßen, von mindestens 200 µm zum Einwachsen von Knochengewebe, dargestellt in Abbildung 2.16b, benötigt [Leg02]. Der somit erreichbare und erwünschte feste Verbund zwischen Implantat und Knochen wird als Osseointegration bezeichnet.

Neben einer geeigneten Porosität ist die Oberflächenbeschaffenheit des Implantats, somit bei offenporösen Oberflächen auch der Poreninnenräume, von entscheidender Bedeutung für die

2 Grundlagen

Anhaftung von menschlichen Zellen. Dieses Anhaften stellt den ersten Schritt der Osseointegration dar. Gezielte Strukturierungen von Implantatoberflächen gewinnen deshalb zunehmend an Bedeutung. In der Pulvermetallurgie kann allein durch die Auswahl unterschiedlicher Partikelgrößen die Oberflächenmorphologie und -rauheit gezielt beeinflusst werden. Es konnte in der Literatur bereits gezeigt werden, dass raue Oberflächen besser mit dem Knochen verwachsen als glatte [Kut04]. Andere Quellen berichten jedoch auch, dass die Zellproliferation durch raue Oberflächen negativ beeinflusst wurde [Mar95]. Im Fall von NiTi ist die Oberflächenrauheit im Speziellen wichtig, da sie einen erheblichen Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die Ni-Freisetzung haben kann. Von Es-Souni ist 2005 ein Übersichtsartikel über den Einfluss der Morphologie von NiTi-Oberflächen auf die Biokompatibilität erschienen [Ess05].

II Biokompatibilität: Vor dem Einsatz als Implantat muss ein Werkstoff eine Vielzahl von Untersuchungen erfolgreich durchlaufen. Bei den primär durchgeführten *in vitro* Untersuchungen wird zunächst mit isolierten Zellen außerhalb eines lebenden Organismus gearbeitet. Der zu untersuchende Werkstoff wird in physiologischen Lösungen mit Zell- und Gewebekulturen in Petrischalen besiedelt und das Zellverhalten nach bestimmten Expositionszeiten untersucht. Bei den Versuchen sollten möglichst die gleichen Zellen gewählt werden, die im menschlichen Organismus Kontakt mit dem Implantat haben. Humane mesenchymale Stammzellen (hMSCs) sind zurzeit der viel versprechendste Zelltyp in der regenerativen Medizin. hMSCs werden aus dem Knochenmark durch Aspiration gewonnene, sind multipotent und selbst replizierend, lassen sich leicht *in vitro* vermehren, behalten auch nach intensiver Subkultivierung ihr Entwicklungspotential bei [Bru98] und können sich zu verschiedenen Gewebetypen wie z.B. Knochen differenzieren [Hay92, Pitt98].

Um die Sofortreaktionen der Zellen auf den Werkstoff zu testen, werden Kurzzeitversuche, vor allem zur Untersuchung der akuten Toxizität, verwendet. Oft zeigen Zellen jedoch erst nach einigen Stunden oder Tagen nach der Exposition Reaktionen mit dem Werkstoff, weshalb zusätzliche Langzeitversuche, so genannte Reaktionstests, essentiell sind. Neben unbelasteten Zellkulturversuchen ist es weiterhin sinnvoll, statische und zyklische Belastungen des Implantatwerkstoffs während der Besiedlung durchzuführen, um die realen Bedingungen im Menschen besser nachzustellen. Aussagen über die Biokompatibilität eines Werkstoffs können nach *in vitro* Tests anhand der Kriterien aus Tabelle 3 getroffen werden.

Tabelle 3: Kriterien zur Beurteilung der Biokompatibilität eines Werkstoffs nach *in vitro* Versuchen [Win02].

Zellverhalten (Kriterium)	nicht biokompatibel	biokompatibel
Wachstum / Zelldichte	sterben ab	vermehrten sich
Morphologie	abgekugelt	ausgebreitet
Adhäsion	schwach	stark
Benetzung	schlecht	gut
Stoffwechselprodukte	verändert	unverändert

In vitro Tests werden am Anfang einer Biokompatibilitätsstudie durchgeführt, bevor in Tierversuchen die Verträglichkeit des Implantatwerkstoffs im lebenden Organismus (*in vivo*)

untersucht wird. Es wird zunehmend versucht, eine möglichst hohe Anzahl von Parametern bereits *in vitro* zu bestimmen, da Tierversuche aufwendiger sind und strengen Genehmigungsverfahren unterliegen. Gerade für die Beurteilung Last tragender Implantate werden jedoch Tierversuche voraussichtlich noch längere Zeit unabdingbar sein.

Für Tierversuche (*in vivo*) werden am häufigsten Mäuse, Ratten, Hunde, Hasen und verschiedene Primaten verwendet. Aufgrund der vom menschlichen Körper abweichenden Physionomie sind die Ergebnisse teilweise nur schwer auf den menschlichen Körper übertragbar. Trotzdem lassen sich über histologische Auswertungen nach der Implantation Aussagen über die Körperverträglichkeit des Implantatwerkstoffs treffen, die in Tabelle 4 zusammengefasst sind.

Tabelle 4: Histologische Auswertung von *in vivo* Experimenten [Hen93].

Verträglichkeit im Organismus	Gewebereaktion
toxisch	Gewebsnekrose
inert	Gewebe bildet eine nicht-adhärente Bindegewebskapsel um das Implantat
bioaktiv	Gewebe bindet sich an das Implantat
degradabel	Gewebe ersetzt Implantat

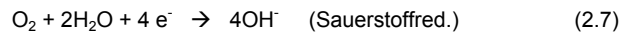
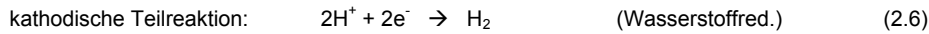
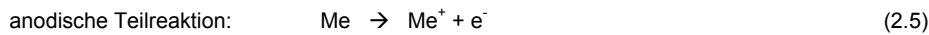
Die letzte Teststufe für die Verwendung von Biowerkstoffen sind nach umfangreichen *in vitro* und *in vivo* Untersuchungen klinische Studien an einer ausgewählten Patientengruppe. Hierbei sind zum ersten Mal belastbare Aussagen über das Verhalten von Implantaten im menschlichen Körper möglich.

Ein derzeitiger Gegenstand der Forschung ist die Verbesserung des Anwachsverhaltens von Implantaten durch die Besiedlung der Implantatoberflächen mit Zellen vor der Implantation [Bru98]. In Tiermodellen konnte bereits gezeigt werden, dass die Implantation von hMSCs die Regeneration von kritischen Knochendefekten unterstützen kann [Bru98]. Zur Behandlung lokaler Knochendefekte ist somit die Nutzung von porösem NiTi als Trägermatrix, besiedelt mit hMSCs, denkbar.

III Korrosion und Ni-Freisetzung: In der Körperflüssigkeit und in Geweben des menschlichen Körpers kommen Metalle vorwiegend in Konzentrationen von ng/ml bis mg/ml physiologisch vor [Win02]. Sie sind als Spurenelemente in einigen Fällen, auch für Ni, essentiell für den menschlichen Körper, so dass es bei deren Abwesenheit zu schwerwiegenden Mangelerscheinungen kommen kann. In zu hohen Konzentrationen führen metallische Elemente jedoch zu toxischen Reaktionen [Mer91].

Die Körperflüssigkeit ist ein relativ aggressives chemisches Medium für einen metallischen Werkstoff. Bei einer erhöhten Temperatur ($T = 37^{\circ}\text{C}$) wirken verschiedene Ionen, Enzyme und Makrophagen auf den Werkstoff ein [Epp03]. Die Körperflüssigkeit wirkt deshalb wie ein komplexer Elektrolyt, was zur Bildung eines galvanischen Elements mit den folgenden Teilreaktionen führt [Win02].

2 Grundlagen



Bei der anodischen Teilreaktion kommt es zur Korrosion des Metalls, bei der dieses aufgelöst wird und Ionen in den Körper freigesetzt werden. Die Korrosion metallischer Implantate kann das umgebende Körpergewebe auf folgende Arten beeinträchtigen [Win02]:

- Entstehende elektrische Ströme können das Verhalten der Zellen beeinflussen.
- pH-Wert und Sauerstoffpartialdruck können sich während des Korrosionsprozesses ändern, wodurch das umgebende Gewebe beeinträchtigt wird.
- Die Freisetzung der metallischen Ionen kann eine Veränderung des Zellmetabolismus verursachen.

Die Korrosionsbeständigkeit und die Kinetik der Metallauflösung werden in der Regel durch Stromdichte-Potentialkurven ermittelt. Hierbei wird die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und einer Platin-Elektrode gemessen. Gemäß dem Faraday'schen Gesetz ist die gemessene Stromstärke I proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ($\Delta G/\Delta t$) bei der Metallauflösung oder -abscheidung [Gel81].

$$\frac{\Delta G}{\Delta t} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \quad (2.8)$$

G ist die umgesetzte Masse in [g], t die Zeit [s], M die Atommasse [g/mol], z die Wertigkeit des Metallions, F die Faradaykonstante [As/mol] und I die elektrische Stromstärke [A].

Bei der anodischen Metallauflösung entstehen zunächst schwer lösliche Reaktionsprodukte wie Metalloxide, die auf der Metalloberfläche eine feste, undurchlässige Schutzschicht bilden. Im Fall von NiTi bildet sich, wie auch für Ti bekannt, sehr schnell eine passivierende TiO_2 -Schicht. Die Bildung der TiO_2 -Schicht ist thermodynamisch günstiger als die Bildung Ni-reicher Oxide oder anderer Ti-Oxide. Die TiO_2 -Schicht ist nach ihrer Bildung thermodynamisch stabil, chemisch inert und besitzt eine geringe Löslichkeit in Kontakt mit Körperflüssigkeiten [Eis02]. Nach der Passivierung der Metalloberfläche erfolgt eine weitere Auflösung des Metalls nur noch langsam. Die sich hierbei einstellende Passivstromdichte bleibt über einen weiten Potentialbereich konstant, bis das Durchbruchpotential E_D erreicht wird. Dieses kennzeichnet den Übergang vom passiven in den transpassiven Zustand, der in der Regel durch eine zweite anodische Reaktion gekennzeichnet ist.

Ein Durchbruchpotential E_D im Bereich von 0,6-0,8 V ist für dichtes NiTi für biomedizinische Anwendungen (Stents, orthodontische Drähte) ausreichend [Dut93, Tri97, Tri97b], um unter den in Kontakt mit der Körperflüssigkeit vorliegenden Korrosionsbedingungen die Passivierung der Oberfläche beizubehalten. Als zusätzlicher Schutz werden häufig gezielte Oberflächenbe-

handlungen genutzt. Trotzdem zeigen die Messungen aus der Literatur bereits für dichtes NiTi eine große Bandbreite von E_D im Bereich von 0,2 bis 1,4 V [Ess05].

Die Korrosion des NiTi ist gleichzeitig verbunden mit einer Freisetzung von Ni-Ionen, die sich in zu hohen Konzentrationen toxisch auf den menschlichen Körper auswirken können. Auch bei der Ni-Freisetzung aus dichtem NiTi zeigen die Literaturwerte hohe Unterschiede von 5 bis 130 ppb (entspricht 5-130 $\mu\text{g} / \text{l}$) [Ess05]. Entscheidend für die Ni-Freisetzung sind Faktoren wie die Oberfläche der untersuchten NiTi-Probe, die Vorbehandlung, die Zelltypen und die Versuchszeiten. Für poröses NiTi ist deren Einfluss aufgrund der großen spezifischen Oberfläche noch gravierender. In einer Zusammenstellung von Bansiddhi schwankt die Ni-Freisetzung poröser NiTi-Proben ebenfalls in Abhängigkeit der Zeiten, Vorbehandlungen und Herstellungsmethoden im Bereich zwischen 10 ppb bis 6700 ppb (entspricht 10-6700 $\mu\text{g} / \text{l}$) [Ban08b]. Die große Spanne kommt hierbei insbesondere durch unterschiedliche Oberflächenbehandlungen zustande. Aus der Literatur bekannte und geeignete Oberflächenbehandlungen zur Verringerung der Ni-Freisetzung und somit zur Verbesserung der Biokompatibilität sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Oberflächenbehandlungen aus der Literatur zur Verbesserung der biologischen Eigenschaften von porösem und dichtem NiTi.

Gewählte Oberflächenbehandlung	Referenz
Kochen/Oxidation der Proben in Wasser	[Sha02, Sha02b]
selektive Oxidation der Proben in Luft / O_2	[Sha02, Sha02b, Poh08]
Elektropolieren	[Sha02, Sha02b]
Plasma-Immersionen-Ionen-Implantation (PIII)	[Ho07, Wu06]
TiN und TiO_2 -Beschichtung (PVD)	[Lem07]
Kochen in NaOH + anschließend in H_2O_2	[Wu08, Wu08b]

Der Schwellenwert der Ni-Zytotoxizität für humane mesenchymale Stammzellen (hMSCs) liegt nach neusten Studien bei 88.000 $\mu\text{g} / \text{l}$ nach 24h und 11.000 $\mu\text{g} / \text{l}$ nach 7 Tagen [Hab07]. Höhere Ni-Konzentrationen führten zu einer signifikanten Beeinträchtigung der Zell-Viabilität. Vergleich-bare Werte wurden ebenfalls für anderen Zelltypen veröffentlicht [Koo99, Hal02]. Ni-Allergiker reagieren bereits bei geringeren Ni-Konzentrationen. In einer Veröffentlichung von Minang wurde beispielweise bereits bei Ni-Konzentrationen von 5200 $\mu\text{g} / \text{l}$ nach 44h von einer Aktivierung der nickelspezifischen T-Zellen berichtet [Min06]. Dass selbst geringe Ni-Konzentrationen bei der Verwendung Ni-haltiger Implantate bei Nickelallergikern zu systemischen Problemen führen können, wurde bereits 1987 nachgewiesen [Ros87]. Nach einer Implantation einer Osteosyntheseplatte aus Edelstahl (316L) litt eine Nickelallergikerin an einem chronisch generalisierten Hautausschlag bis zur Explantation der Platte [Ros87]. Aus diesem Hintergrund ist allgemein die Wahl Ni-haltiger Langzeitimplantate (z.B. Edelstahl, CoNiCrMo, NiTi) bei Ni-Allergikern als kritisch zu sehen. Die Anzahl von Ni-Allergikern steigt in der westlichen Bevölkerung durch Sensibilisierungsreaktionen seit Jahren an. In Deutschland sind schätzungsweise 1,9 bis 4,5 Millionen Menschen gegen Nickel sensibilisiert [Sch02]. In der westlichen Bevölkerung insgesamt wird sogar ein Wert von 10-15% [Bue00] angenommen,

2 Grundlagen

wobei insbesondere Frauen, durch z.B. das Tragen von Ni-haltigem Schmuck, von einer Ni-Allergie betroffen sind [Mat01].

IV Vergleich zu gängigen Biwerkstoffen: Neben den biologischen und chemischen Eigenschaften ist auch ein Vergleich der physikalischen und mechanischen Eigenschaften zu bereits etablierten Implantatwerkstoffen für die Beurteilung neuer potentieller Biomaterialien sehr wichtig und ein einfacher und zielführender Ansatz, um schnell eine Einstufung des neuen Materials vornehmen zu können. Im Bereich der metallischen Implantatwerkstoffe haben vor allem Edelstahl (316L), CoCr-Legierungen und Titan(-legierungen) eine herausragende Bedeutung [Win98]. Titan und seine Legierungen zeichnen sich insbesondere durch ihre geringen E-Moduli, eine ausgezeichnete Biokompatibilität, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit als Implantatwerkstoffe im medizinischen Bereich aus [Lon98]. Die hohe O- und C-Affinität machen es zusätzlich bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung vergleichbar zum NiTi. Die in der Medizin hauptsächlich verwendeten Ti-Implantatwerkstoffe sind reines Titan, Ti-6Al-4V und Ti-6Al-7Nb [Nii03].

Titan und Ti-6Al-4V wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit auf die gleiche Methode hergestellt wie NiTi. Sowohl in mechanischen als auch biologischen und elektrochemischen Versuchen wurden sie als Referenzmaterialien zum hochporösen NiTi verwendet.

Zur weiteren Charakterisierung und Interpretation der Ergebnisse sind in Tabelle 6 ausgewählte physikalische und mechanische Eigenschaften von Titan und Ti-6Al-4V zusammengefasst. Zusätzlich sind die Grenzwerte der chemischen Verunreinigungsphasen O, C und N für die Einstufung der Materialien in unterschiedliche Grades genannt [Pet02]. Insbesondere der im Gitter gelöste Sauerstoff beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Titans. Ein höherer Sauerstoffgehalt führt zu einer Festigkeitserhöhung bei einer gleichzeitigen Herabsetzung der maximalen Bruchdehnung. Ti-6Al-4V zeichnet sich neben der deutlichen Festigkeitserhöhung durch die bessere Ausgewogenheit der mechanischen und physikalischen Eigenschaften aus [Pet02]. Es findet deshalb hauptsächlich in der Luft- und Raumfahrtindustrie Verwendung, wird aber auch in der Medizintechnik eingesetzt. Der Nachteil zur Nutzung von Ti-6Al-4V als Implantatmaterial ist die Toxizität des Vanadiums.

Tabelle 6: Physikalische, mechanische und chemische Eigenschaften von Titan und Ti-6Al-4V [Pet02].

	Titan		Ti-6Al-4V
Dichte [g/cm ³]	4,51		4,43
Schmelztemperatur T _M [°C]	1667		1650
Linearer Ausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	8,4		9,3
	Grade 1	Grade 3	Grade 5
Elastizitätsmodul [GPa]	100-145	100-120	110-140
Dehngrenze [MPa]	170-310	380-550	800-1000
Zugfestigkeit [MPa]	> 240	> 450	895
Bruchdehnung [%]	> 24	> 15	13-16
O [Gew.%]	< 0,18	< 0,35	< 0,20
C [Gew.%]	< 0,10	< 0,10	< 0,08
N [Gew.%]	< 0,03	< 0,05	< 0,05

2 Grundlagen

Für den Vergleich mit pulvermetallurgischem NiTi und als Gegenüberstellung zu Titan und Ti-6Al-4V sind in Tabelle 7 ausgewählte Eigenschaften von schmelzmetallurgischem NiTi zusammengefasst [Mem08].

Tabelle 7: Ausgewählte Eigenschaften von schmelzmetallurgischem NiTi [Mem08].

Umwandlungseigenschaften	
Umwandlungstemperaturen	-200 - + 110 °C
Umwandlungsenthalpie	0,47 - 0,62 kJ/Kg K
Umwandlungsdehnungen	
Erster Zyklus	≤ 8 %
≤ 100 Zyklen	≤ 5 %
≤ 100.000 Zyklen	≤ 3 %
> 100.000 Zyklen	ca. 2 %
Temperaturhysterese	30 - 80 °C
Physikalische Eigenschaften	
Schmelzpunkt	ca. 1310 °C
Dichte	6,45 g/cm ³
lin. thermischer Ausdehnungskoeffizient des Martensit	ca. $6,7 \cdot 10^{-6}$ 1/K
lin. thermischer Ausdehnungskoeffizient des Austenits	10 - 11 · 10 ⁻⁶ 1/K
Mechanische Eigenschaften	
E-Modul des Austenit	70 - 80 GPa
E-Modul des Martensit	23 - 41 GPa
Zugfestigkeit kaltverfestigt	bis zu 1.900 MPa
Zugfestigkeit vollständig gegläht	ca. 900 MPa
Plateauspannung („Pseudo“-Streckgrenze) Martensit	70 - 200 MPa
Plateauspannung Austenit	200 - 650 MPa
„konventionelle“ Streckgrenze Austenit	550 - 700 MPa
Bruchdehnung vollständig gegläht	20 - 60 %
Bruchdehnung kaltverfestigt	5 - 20%

2.3.2 Dämpfung und Energieabsorption

Der natürliche Knochen ist ein von der Natur entwickeltes Dämpfungsmaterial, das die inneren Organe vor Stößen und zu hohen Belastungen schützt und im natürlichen Bewegungsablauf mit Muskeln, Bändern, Gelenken und Gewebe interagiert, um Kräfte zu transferieren und zu generieren. NiTi mit seinen knochenähnlichen mechanischen Eigenschaften wird deshalb nahe liegend auch als Dämpfungswerkstoff in der Literatur studiert und diskutiert.

Die Dämpfungseigenschaften sind für NiTi abhängig von der vorliegenden Phase des Materials. Bei geringen Amplituden ist hierbei die martensitische Phase von Vorteil und wird für passive Dämpfungsanwendungen wie Vibrations- und Geräuschsreduzierungen diskutiert [Tho95, Liu97, Fos98, Sal01, Hum03]. Bei der Dämpfung hoher Amplituden ist die austenitische Phase des NiTi durch die Pseudoelastizität von großem Interesse. Eine Reihe von Anwendungen wird hier im zivilen Bereich zum Schutz von z.B. Brücken und Gebäuden gegen Erdbeben, zur Reduzierung von Maschinenvibrationen und auch im militärischen Bereich für

2 Grundlagen

Druckwellenabsorptionen in Rüstungsmaterialien und Panzerungswerkstoffen gesehen [Wol98, Wil00, Dol01, Dol01b, Des02, Son04, Pie05, Pre06]. Als erfolgreiches Anwendungsbeispiel wurde von 1995 bis 1999 im Rahmen eines europäischen Projektes (MANSIDE) umfangreich an der Entwicklung von Elementen zur Erdbebensicherung von Häusern unter Einsatz von NiTi-Drähten gearbeitet [Car99]. Bei der Restaurierung der Kirche in Assisi nach einem Erdbeben kamen 1999 FGL zum Einsatz [VDI99]. Eine Reihe von übersichtlichen Review-Artikeln über das Dämpfungsvermögen von NiTi wurde insbesondere von Humbeeck et al. in den letzten Jahren verfasst [Hum99, Hum00, Hod02, Hum02, Son04].

Dämpfung allgemein ist Energiedissipation, bei der in einem schwingenden System Bewegungsenergie in eine für das Schwingungssystem nicht mehr relevante Energieform umgewandelt wird [Stü84]. Die Energiedissipation äußert sich in einem Abklingen eines Signals, einer Schwingung oder einer Welle. Deformationsvorgänge sind in jedem Werkstoff mit einer Dissipation von Energie verbunden. Nach Entlastung eines Bauteils wird nur ein Teil der während der Belastung aufgewandten Arbeit zurückgewonnen. Die Fläche der Hysterese im Spannungs-Dehnungs-Diagramm stellt den pro Lastzyklus dissipierten Energiebetrag bezogen auf das Volumen dar. Je nach Material kann die Form der Hysterese sehr unterschiedlich sein. Entscheidend für das Maß der Dämpfung ist dabei nur die eingeschlossene Fläche. Da die Werkstoffdämpfung immer mit einer Relativbewegung von z.B. Atomen, Grenzflächen und Versetzungen verbunden ist, wird sie auch als innere Reibung bezeichnet.

Im Fall von NiTi werden unterschiedliche Dämpfungseigenschaften in Abhängigkeit der vorliegenden Phase des Materials diskutiert. Thermisch induzierter Martensit hat eine sehr heterogene Struktur. Bei seiner Belastung interagieren Phasengrenzen, Grenzflächen zwischen verschiedenen Martensitvarianten und Zwillingsgrenzflächen untereinander sowie mit Ausscheidungen, Versetzungen und anderen Gitterfehlern. Die Wechselwirkung der Versetzungen mit den anderen Gitterfehlern ist wahrscheinlich der bestimmende Mechanismus für die Dämpfung bei geringen Amplituden [Hor86]. Bei größeren Amplituden bewegen sich Phasengrenzflächen durch das Material. Daraus ergibt sich ein weiterer Anstieg der Dämpfung. Bei Temperaturen innerhalb des Umwandlungsbereiches ($M_F < T < A_F$) besitzt NiTi bei kleinen Amplituden die höchste Dämpfungskapazität im Vergleich zu rein austenitischen und rein martensitischen Gefügezuständen. In diesem Bereich existieren Austenit und thermisch induzierter Martensit nebeneinander. Alle Dämpfungsmechanismen des thermisch induzierten Martensits können auch hier auftreten. Außerdem kann es zu einer fortwährenden Neubildung und Vernichtung von Grenzflächen kommen. Auch dieser Prozess ist mit irreversibler Energieumwandlung verbunden. Die lokale exotherme Martensitbildung und die endotherme Rückumwandlung führen darüber hinaus zu thermischer Energiedissipation.

In der austenitischen Phase hat NiTi eine gleichmäßige, geordnete Gitterstruktur. Die Abhängigkeit der Dämpfung von Korngröße, Ausscheidungen und Gitterfehlern ist analog zu anderen einphasigen Materialien, wie z.B. austenitischen Stählen. Bei kleinen Amplituden ist deshalb die Dämpfungskapazität sehr gering und amplitudenunabhängig. Bei großen Amplituden hingegen ist die Dämpfung im Austenit durch die spannungsinduzierte Phasenumwandlung von Austenit zu Martensit groß. Es ist zusätzlich bereits für dichtes NiTi von einer hohen Stoßdämpfung auszugehen [Pre04].

Das Dämpfungsvermögen von austenitischem NiTi kann über die dissipierte Energie in Abhängigkeit einer Verformung und über die spezifische Dämpfungskapazität Ψ quantifiziert werden [Pre04]. Die spezifische Dämpfungskapazität ist in dieser Arbeit in Anlehnung an [Pre04] und [Ash04] definiert als der Quotient der doppelten dissipierten Energie und der einfachen elastischen Verformungsenergie (vgl. Abbildung 2.18).

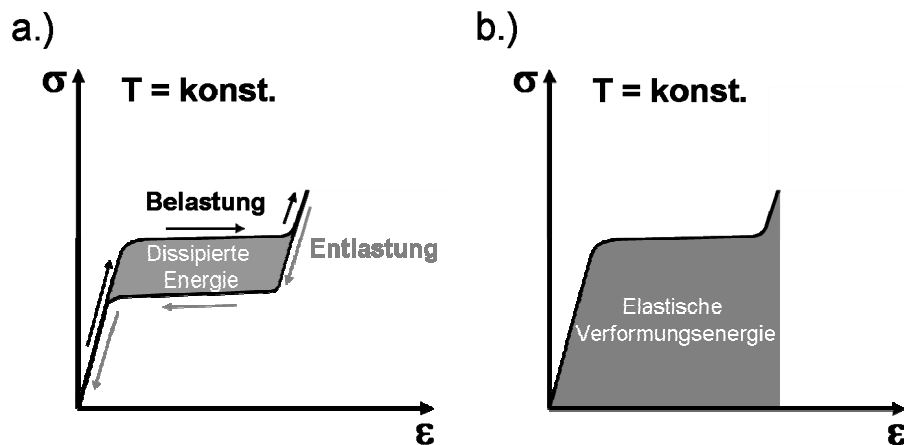


Abbildung 2.18: Definition der dissipierten Energie (a.) und der elastischen Verformungsenergie (b.) für pseudoelastisches NiTi. Der Quotient der doppelten dissipierten Energie und der elastischen Verformungsenergie in Druckversuchen wird hierbei definiert als die spezifische Dämpfungskapazität Ψ (nach [Pre04]).

Hochporöse Metalle finden allgemein Verwendung als Energieabsorber in der Verpackungsindustrie und z.B. der Auto- und Rüstungsindustrie als Crash- und Panzerungselemente [Ash00, Gib97]. Hierbei werden die Energieabsorber so ausgelegt, dass die Plateauspannung (vgl. Abbildung 2.19) gerade unterhalb der Spannung liegt, ab der es zur Beschädigung des zu schützenden Objekts kommt. Während der plastischen Verformung des porösen Metalls wird Energie absorbiert, die möglichst hoch sein sollte. Entsprechend sind Werkstoffe mit großen Stauchungswerten bevorzugt. Der Metallschaum muss bis zum Erreichen einer zulässigen Maximalspannung die gesamte kinetische Energie des Objekts absorbieren. In Abbildung 2.19 ist für poröse Metalle die Ermittlung spezifischer Kenngrößen durch Druckversuche schematisch dargestellt.

2 Grundlagen

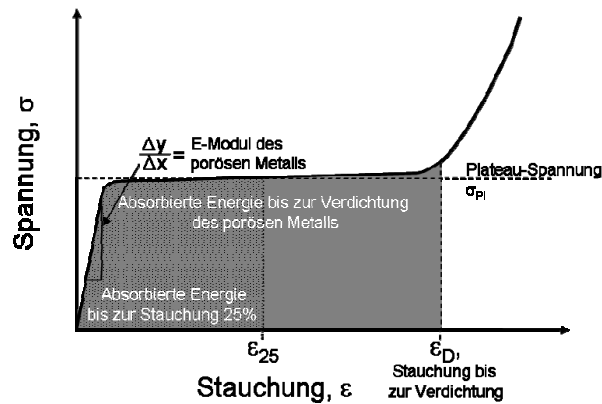


Abbildung 2.19: Ermittlung von Kenngrößen aus Druckversuchen an porösen Metallen (nach [Ash04]).

Ideale Energieabsorber haben lange, flache Spannungs-Stauchungskurven wie schematisch in Abbildung 2.19 dargestellt. Im Fall der bekannten Metallschäume kollabiert der Absorber bei einer konstanten Spannung plastisch, woraus sich die Plateauspannung ergibt. Zur Einordnung und Auswahl der kommerziellen Metallschäume für spezifische Anwendungen wird die absorbierte Energie, die benötigt wird, um das Material zu verdichten in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen, die benötigt wird, um das Material um 25% zu stauchen. In Abhängigkeit des Volumens, dargestellt in Abbildung 2.20, und der Masse (hier nicht dargestellt) ist dies bereits für eine Vielzahl an Schäume untersucht [Ash04].

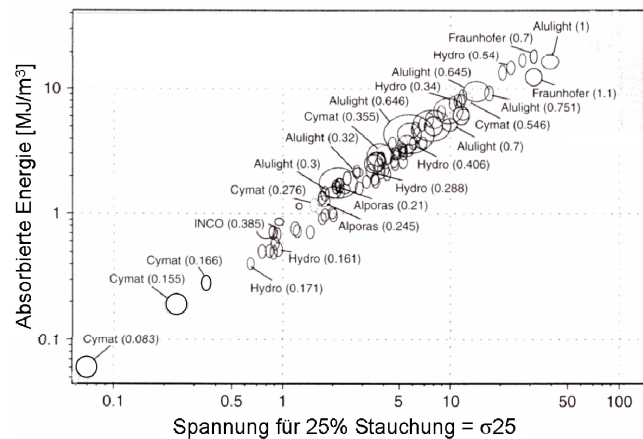


Abbildung 2.20: Absorbierte Energie bis zur Verdichtung pro Volumen in Abhängigkeit der Plateauspannung (σ_{25}) für kommerziell erhältliche Metallschäume [Ash04].

Bei porösem NiTi überlagern sich die Effekte der Formgedächtniseigenschaften mit denen eines Metallschaums. Das allgemeine Verständnis über diese Wechselwirkung ist aus der Literatur bekannt und über Modellansätze, z.B. von Entchev, beschrieben [Ent04]. Der Nutzen von der Kombination aus FGE und Metallschaum ist dagegen in der Literatur für Dämpfungs- und Energieabsorptionsanwendungen bisher nur unzureichend diskutiert. Greiner et al. hat in diesem Zusammenhang die absorbierten Energien in Abhängigkeit der Porosität für NiTi untersucht [Gre05]. Hierbei ist jedoch die Porosität des NiTi sehr gering (bis 13%) und ein Vergleich zu herkömmlichen Metallschäumen fehlt. In einer Internetpräsentation der Fa. Shape Change Technologies (USA, Thousand Oaks) wird über SHS hergestelltes poröses NiTi ausführlich im Hinblick auf Energieabsorption untersucht [Jar08]. Eine Einstufung im Vergleich zu gängigen Metallschäumen (vgl. Abbildung 2.20) erfolgt, jedoch ist der Nutzen der reversiblen Formänderung nicht diskutiert. Zusätzlich ist der Einfluss der Porosität auf die Ermüdungseigenschaften von NiTi für die Anwendung als Dämpfungsmaterial nicht bekannt. Die einzige Anwendung von porösem NiTi für Dämpfungsanwendungen wird bisher von Zhao et al. diskutiert [Zha06b]. Hierbei wird eine konzentrische NiTi-Feder mit porösem NiTi kombiniert, um gezielt Energien zu absorbieren [Zha06b].

3 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in vier Abschnitte gegliedert. Der erste Abschnitt in Kapitel 3.1 befasst sich mit allen verfahrenstechnischen Aspekten der Arbeit zur Herstellung der porösen Formkörper. Die allgemeine Analyse und Messverfahren sind in Kapitel 3.2 zusammengefasst. Kapitel 3.3 beschreibt die Experimente zur anwendungsorientierten, mechanischen Charakterisierung der Proben. Kapitel 3.4 erläutert abschließend die biologischen und elektrochemischen Versuche, die zur Bewertung des Werkstoffs als potentielles Biomaterial von Projektpartnern des SFB 459 in Bochum an den porösen NiTi-Proben durchgeführt wurden.

3.1 Verfahrenstechnik

3.1.1 Ausgangswerkstoffe

Im Rahmen der Arbeit wurde mit unterschiedlichen Metallpulvern gearbeitet. Das schmelzmetallurgische Stangenmaterial für die NiTi-Pulver wurde von der Fa. SAES Getters Group, Smart Materials, New Hartford (ehemals Special Metals) hergestellt und bei zwei unterschiedlichen Firmen in Deutschland gasverdüst. In Tabelle 8 sind die verwendeten Ausgangspulver mit den entsprechenden Verdüsern aufgelistet.

Ein Teil der NiTi-Pulver wurde von der Fa. TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG, Bitterfeld hergestellt. Der Vorteil des hierbei verwendeten EIGA-Verfahrens ist die Kombination der Inertgasverdüstung mit einem tiegelfreien Schmelzprozess, was zu geringen Kohlenstoff-Verunreinigungen führt. Ein Nachteil ist die geringe Ausbeute einer für das MIM-Verfahren wichtigen Feinfraktion des Pulvers < 45 µm. Die Fa. NANOVAL GmbH & Co. KG, Berlin verdüst hingegen NiTi aus Graphittiegeln, wodurch eine höhere, unbestimmtere C-Zunahme nachteilig für den weiteren Prozess sein kann. Der Vorteil des NANOVAL-Verfahrens ist eine definierte Partikelgrößenverteilung des Pulvers und eine hohe Ausbeute der Feinfraktion < 45 µm.

Das $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ -Ausgangsmaterial wurde von Projektpartnern des SFB 459 erschmolzen und von der Fa. TLS verdüst. Die Ti-6Al-4V- und Titan-Pulver konnten direkt über die Fa. TLS angefordert werden.

Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Verdüsungsprozesse für die Herstellung poröser NiTi-Bauteile werden ausführlich im Ergebnisteil dieser Arbeit diskutiert. Die Pulver wurden von den Verdüsern auf bestimmte Partikelgrößenfraktionen abgesiebt bzw. gesichtet. Hieraus ergeben sich die in Tabelle 8 genannten Partikelgrößenverteilungen. Die genannten C, O und N Verunreinigungsgehalte wurden vom ZCH des FZ Jülich gemessen (vgl. Kapitel 3.2.4) und sind wichtig für die Beurteilung der weiteren Prozessschritte und die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Bauteile. Die unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen der NiTi-Pulver wurden mit Hilfe von DSC (vgl. Kapitel 3.2.5) ermittelt und sind abhängig vom Ni-Gehalt des Materials.

3 Experimenteller Teil

Tabelle 8: Charakterisierung der verwendeten Metallpulver.

Pulverbez./ Hersteller	Ni-Gehalt [at. %]	Partikelgröße [µm]			Verunreinigungsgehalt [Gew. %]			Umwandlungs- temperatur [°C]	
		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	C	O	N	M _p	A _p
NiTi1, NANOVAL	49,5	3	8	21	0,10	0,18	0,002	26	63
NiTi2, TLS	50,6	8	22	41	0,03	0,04	0,01	-5	31
NiTi3, TLS	50,6	46	67	108	0,02	0,04	0,01	-3	37
NiTi4, TLS	49,7	7	21	40	0,03	0,06	0,01	32 / 52	74 / 93
NiTi5, NANOVAL	50,3	17	33	50	0,06	0,07	0,0007	17	53
NiTi6, NANOVAL	50,3	8	15	29	0,06	0,08	<0,0005	17	51
Ti50Ni40Cu10, TLS	n.a.	7	15	31	0,04	0,17	<0,0005	5	27
Ti, TLS	/	8	20	37	0,004	0,25	0,0178	/	/
Ti64, TLS	/	17	20	46	0,006	0,20	0,0199	/	/

Zur Erzeugung der Makroporen wurden unterschiedliche Platzhalter verwendet. Hierbei wurde NaCl als wasserlöslicher Platzhalter genutzt. Dieser ist durch Vorarbeiten am Institut bekannt [Gur05, Men05] und wurde für die Kombination mit dem MIM-Verfahren patentiert [Nel06]. Vergleichend zum Platzhalter NaCl wurden Versuche mit Saccharose durchgeführt, um den Einfluss dessen höherer Löslichkeit auf die Platzhalterentfernung zu untersuchen. Als polymerer Platzhalter wurde zusätzlich Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet.

Die Platzhalter wurden vor den Versuchen auf definierte Partikelgrößen abgesiebt. Hierbei wurden die Partikelgrößen 125-250 µm und 355-500 µm gewählt. Eine genaue Charakterisierung der verwendeten Platzhalter und deren Bezeichnungen in der weiteren Arbeit sind in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9: Charakterisierung der verwendeten Platzhalter.

Platzhalter Hersteller	Partikelgröße [µm]			Form	Schmelz- punkt [°C]	Löslichkeit in Wasser bei 20°C
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀			
NaCl-125-250 KMF, Lohmar	114	191	322	kantig	801	358
NaCl-355-500 KMF, Lohmar	172	348	612	kantig	801	358
NaCl-400 EPFL, Lausanne	290	392	620	sphärisch	801	358
Saccharose-355-500 KMF, Lohmar	205	349	608	kantig	160-192	1970
PMMA-355-500 Brace GmbH, Alzenau	184	362	617	sphärisch	T _g = 120 T _s > 200	/

Durch die Kristallstruktur des NaCl (KMF) und der Saccharose-Partikel besitzen diese Platzhalter eine kantige Form. PMMA wurde durch ein spezielles Verdünnungsverfahren der Fa. Brace GmbH sphärisch hergestellt.

3 Experimenteller Teil

NaCl hat sich in der Arbeit als am besten geeigneter Platzhalter für das Verfahren herausgestellt. In Kooperation mit Wissenschaftlern des EPFL, Lausanne, wurde deshalb sphärisches Kochsalz als Platzhalter getestet, um den Einfluss der Porenform auf die mechanischen und biologischen Eigenschaften des porösen NiTi untersuchen zu können.

Im Rahmen der Arbeit zur Herstellung von porösem Aluminium wurden in der Arbeitsgruppe Mortensen et al. zahlreiche Versuche unternommen, um die Partikelform von NaCl gezielt zu beeinflussen [Des04, Gai04, Des06, Con06, Goo07]. In einer Veröffentlichung von 2007 konnten Goodall et al. über einen modifizierten Verdünnungsprozess sphärisches NaCl der Partikelgröße um 400 µm herstellen [Goo07]. Als Ausgangsmaterial dient konventionelles, kubisches Kochsalz, das zunächst in einem Ofen nahe an den Schmelzpunkt von NaCl erhitzt wurde (775°C), um dann über zwei Propanbrenner kurz aufgeschmolzen und in eine Flugbahn geleitet zu werden. Als Folge der Oberflächenspannung entstehen bei diesem Prozess sphärische Partikel der Größenordnung 400 µm, die in einem Sammelgefäß aufgefangen werden. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.1a gezeigt. Da sich direkt aus den Versuchsbedingungen eine enge Partikelgrößenverteilung von sphärischen NaCl-Partikeln ergibt, musste dieser Platzhalter nicht abgesiebt werden und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als NaCl-400 bezeichnet. Die typische Partikelform ist in Abbildung 3.1b in einer REM-Aufnahme dargestellt [Goo07].

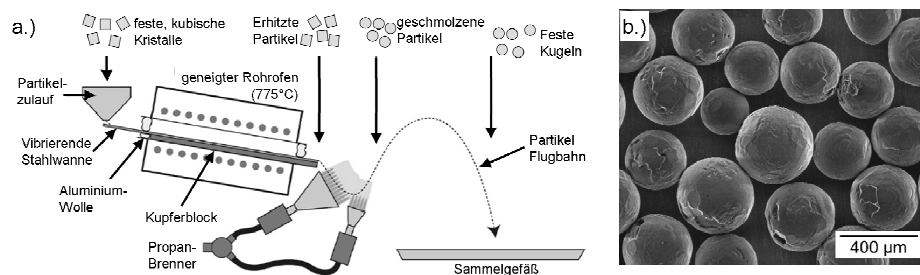


Abbildung 3.1: a.) Schematische Prozessdarstellung zur Herstellung sphärischer Salzpartikel. b.) REM-Aufnahmen des sphärischen NaCl einer Partikelgröße im Bereich von 400 µm [Goo07].

Der Binder für alle hergestellten Proben besteht aus den Komponenten Licowax C und PE520 im Volumenverhältnis 60:40. Die optimale Bindermenge wurde über die Klopfdichte der verwendeten Metallpulver-Platzhalter-Mischungen ermittelt, was detaillierter in Kapitel 3.1.5 erläutert ist. Ebenso ist in diesem Kapitel das Bindersystem ausführlich beschrieben.

Tabelle 10 definiert die Probenbezeichnungen der hergestellten und in diese Arbeit diskutierten Proben. Zusätzlich sind die jeweiligen Ausgangsmaterialien, die in Tabelle 8 und Tabelle 9 charakterisiert sind, genannt und der Platzhalteranteil, der Bindergehalt, die Sintertemperatur sowie die Haltezeit bei dieser Temperatur aufgeführt.

3 Experimenteller Teil

Tabelle 10: Bezeichnung und Zusammensetzung der in der Arbeit hergestellten und diskutierten Proben.

Probenname	Metallpulver	Platzhalter	PH-Anteil [Vol. %] *	Binder-gehalt [Vol. %] **	Sinter-temp. [°C]	Halte-zeit [h]
PS-NT1-1-polier	NiTi1	/	/	0	1230	5
PS-NT1-2	NiTi1	/	/	0	1230	5
PS-NT2-3	NiTi2	/	/	0	1250	10
PS-NT3-4	NiTi3	/	/	0	1250	10
WP-NT2-I	NiTi2	Saccharose-355-500	70	25	1250	10
WP-NT2-II	NiTi2	PMMA-355-500	60	26	1250	10
WP-NT4-1	NiTi4	NaCl-125-250	70	25	1250	10
WP-NT4-2	NiTi4	NaCl-355-500	50	25	1250	10
WP-NT4-3	NiTi4	NaCl-355-500	70	25	1250	10
WP-NT6-A	NiTi6	/	/	32	1250	10
WP-NT6-B	NiTi6	NaCl-355-500	70	25	1250	10
WP-NT5-a	NiTi5	/	/	32	1265	10
WP-NT5-b	NiTi5	NaCl-355-500	30	28	1265	10
WP-NT5-c	NiTi5	NaCl-355-500	50	25	1265	10
WP-NT5-d	NiTi5	NaCl-355-500	60	26	1265	10
WP-NT5-e	NiTi5	NaCl-355-500	70	25	1265	10
WP-NT5-f	NiTi5	NaCl-125-250	50	25	1265	10
WP-NT5-g	NiTi5	NaCl-125-250	70	25	1265	10
WP-NT5-h	NiTi5	NaCl-400	50	25	1265	10
WP-NT5-i	NiTi5	NaCl-400	70	25	1265	10
MIM-NT2	NiTi2	NaCl-355-500	50	25	1250	10
MIM-NT2-b1	NiTi2	NaCl-355-500	70	25	1250	10
MIM-NT2-b2	NiTi2	NaCl-355-500	70	28	1250	10
WP-NTC	Ti50Ni40Cu10	NaCl-355-500	50	25	1150	10
WP-Ti-1	Ti	NaCl-355-500	50	25	1300	3
WP-Ti-2	Ti	NaCl-355-500	60	26	1300	3
WP-Ti64-1	Ti64	NaCl-355-500	50	25	1250	2
WP-Ti64-2	Ti64	NaCl-355-500	60	26	1250	2
MIM-Ti-grad.-1	Ti	/	/	32	1300	3
MIM-Ti-grad.-2	Ti	NaCl-355-500	50	25	1300	3
MIM-Ti-grad.-3	Ti	/	/	32	1300	3
MIM-Ti-grad.-4	Ti	NaCl-400	60	26	1300	3

Legende: * PH-Anteil in Vol.% bezogen auf den Feststoffanteil der Feedstocks ohne Binder,

** Bindergehalt in Vol.% bezogen auf den gesamten Feedstock

PS = Pulverschüttung

WP = Warmpressen

MIM = Metallpulverspritzguss

Der erste Block mit den Proben PS bezeichnet gesinterte Pulverschüttungen ohne Binder und Platzhalter (Kapitel 3.1.2). Durch die Auswahl unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen des NiTi-Pulvers wird sukzessiv die Oberflächenrauheit der Proben erhöht. Der Einfluss der Topographie auf das Zellwachstum wird an diesen Proben untersucht.

3 Experimenteller Teil

Der zweite Block aus Tabelle 10 (WP-NT2-I, WP-NT2-II) bezeichnet zwei Probensätzen, die mit Saccharose bzw. PMMA als Platzhalter hergestellt wurden. Die Abkürzung WP steht hierbei wie bei den folgenden Proben für die Herstellungsrouten des Warmpressens (Kapitel 3.1.3).

Der dritte Probenblock WP-NT4-1 bis WP-NT4-3 bezeichnet poröse NiTi-Proben, die mit NaCl als Platzhalter und dem Ni-armen Pulver NiTi4 (49,7 at.% Ni) hergestellt wurden.

Die Proben des Blocks WP-NT5-a bis WP-NT5-i wurden mit NaCl als Platzhalter und dem von NANOVAL verdünnten NiTi5-Pulver mit einem Ni-Gehalt von 50,3 at.% hergestellt. An diesem Probensatz wurde sehr ausführlich der Einfluss der Gesamtporosität, der Porengröße und der Porenform auf die verfahrenstechnischen Kennwerte wie benötigte Bindermenge, Entsalzungszeit, Sinterschrumpf sowie auf die mechanischen und biologischen Eigenschaften untersucht. Ein Vergleich dieser Eigenschaften unter Verwendung eines Pulvers einer feineren Partikelfraktion (Pulver NiTi6) der gleichen Verdünnungsladung wurde mit den Proben WP-NiTi6-A und WP-NiTi6-B durchgeführt.

Mit den Proben MIM-NT2 wurden die für das Warmpressen optimierten Parameter erfolgreich auf den MIM-Prozess übertragen. Hierbei erfolgte eine Variation der Bauteilgeometrien. An diesen Proben erfolgten insbesondere die Charakterisierungen des Einspritzprozesses in der MIM-Anlage und der Formhaltigkeit der Bauteile. Bei diesen Proben ist durch die Verwendung des Ni-reichen TLS-Pulvers (NiTi2) die Pseudoelastizität bei einer Temperatur von 37°C besonders stark ausgeprägt. Eine Erhöhung des Platzhalteranteils wurde an den Proben MIM-NT2-b1 und MIM-NT2-b2 untersucht. Hierbei wurden die Verfahrensgrenzen des MIM herausgearbeitet und diskutiert.

Im sechsten Block sind die porösen Proben aufgeführt, die mit Titan-, Ti-6Al-4V- bzw. Ti50Ni40Cu10-Pulvern hergestellt wurden. Hierbei konnte die Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Ti-Legierungen gezeigt werden. Die Titan- und Ti-6Al-4V-Proben dienen als Referenzmaterialien zur Beurteilung der biomedizinischen Eigenschaften und werden im Vergleich zum porösen NiTi insbesondere hinsichtlich der mechanischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert. Die Ergebnisse zur Herstellung und Charakterisierung ternärer, poröser Ti(Ni,Cu)-Proben werden im Kapitel 5.1 dargestellt.

Aus den Proben des letzten Blocks aus Tabelle 10 wurden gradierte Ti-Bauteile über den MIM-Prozess hergestellt. Die Versuche zeigen das Potential der Methode für die endkonturnahe Herstellung gradierter Bauteile über das beschriebene Verfahren. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 5.2 zusammengefasst und diskutiert.

3.1.2 Sintern von Pulverschüttungen

Zur Analyse des Einflusses der Partikelgrößenfraktion auf das Aufwuchsverhalten von humanen, mesenchymalen Stammzellen (hMSCs) wurden NiTi-Pulverschüttungen ohne Binder und Platzhalter gesintert. Hierbei wurde der direkte Zusammenhang der Sinteraktivität in Abhängigkeit der Pulvergröße und die sich daraus ergebenden Oberflächenbeschaffenheit mit der Adhäsions- und Proliferationsfähigkeit lebender Zellen korreliert. Diese Aussage ist für die weitere Arbeit dahingehend wichtig, dass auch in den gesinterten, porösen NiTi-Proben die Oberflächen der Sinterstege eine entscheidende Rolle auf die biologischen Eigenschaften

3 Experimenteller Teil

haben. Diese müssen zunächst eine für lebende Zellen günstige Anhaftfläche bieten, bevor Knochenzellen und Blutgefäße in die Makroporen einwachsen können.

Eine gleichmäßige Höhe der Proben, ebenso wie eine definierte Probenfläche ist für die spätere Auswertung der Zellkulturversuche entscheidend. Aus diesem Grund wurden die NiTi-Pulver unterschiedlicher Partikelgrößen zunächst in Ethanol angerührt. Die viskose Masse wurde mit Hilfe einer Pappschablone auf eine Y_2O_3 -Sinterunterlage gleichmäßig aufgestrichen. Die Pappschablone hat die Funktion als Seitenbegrenzung und insbesondere zur Einstellung einer konstanten Höhe. In einem Al_2O_3 -Tiegel wurden die Proben im Anschluss bei entsprechenden Temperaturen und Haltezeiten im Vakuum $< 10^{-5}$ mbar mit porösem Titan-Gettermaterial gesintert (vgl. Tabelle 10). Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

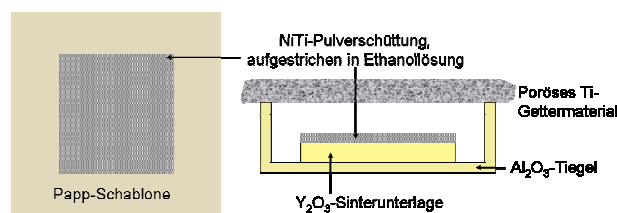


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Versuche zur Herstellung von NiTi-Proben verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten durch die Sinterung von Pulverschüttungen ohne Platzhalter.

Die Probenplatten wurden mit Hilfe der Präzisionstrennmaschine Brillant 221 der Fa. ATM (Diamanttrennscheibe, Vorschubgeschwindigkeit 1 mm/s) auf 9.9 mm^2 zugeschnitten. Nach einer Entgratung der Proben wurden diese in Ethanol und destilliertem Wasser im Ultraschall gereinigt und den Biologen für Zellkulturversuche zur Verfügung gestellt. Ein Teil der Proben (PS-NT1-1-polier) wurde nach dem Entgraten auf 4000er Schleifpapier mechanisch, anschließend in 30 Vol.% Perchlorsäure (70%ig) und 70 Vol.% Essigsäure (reinst) bei einer konstanten Spannung von 10 V elektrolytisch poliert. Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch die Proben PS-NT3-4, die mit dem gröbsten NiTi-Pulver ($NiTi_3$) hergestellt wurden.

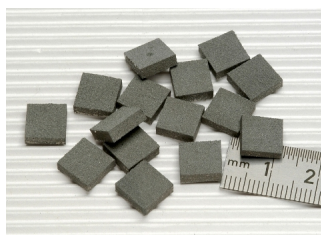


Abbildung 3.3: Proben für Zellkulturversuche, die mit Hilfe von Pulverschüttungen hergestellt wurden (PS-NT3-4).

3 Experimenteller Teil

3.1.3 Formgebung durch Warmpressen

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Warmpresse (P/O/Weber, 10H, Ø12mm) modifiziert, um den MIM-Prozess mit kleinen Feedstockmengen nachzustellen. Der große Vorteil der Warmpresse im Vergleich zur MIM-Anlage ist die mögliche Prozessführung mit geringen Pulvermengen. Für ein kontinuierliches Arbeiten mit der Spritzgussanlage wird eine Feedstockmenge von > 1kg benötigt. Da die verwendeten NiTi-Pulver teuer sind und die Reinigung der Anlage nach einem Feedstockwechsel zeitintensiv und aufwendig ist, konnte durch die Einführung der Warmpresse auch bei einer begrenzten Pulvermenge ein breites Spektrum an Proben unterschiedlicher Eigenschaften hergestellt und analysiert werden. Es wurden sowohl die Platzhalter und deren Gehalt variiert, als auch die Feedstockzusammensetzungen optimiert. Weiterhin wurden Porosität, Porenform und Porengröße und das Ni:Ti-Verhältnis gezielt eingestellt. Aufgrund der vorliegenden Pressmatrize konnten nur zylindrische Proben hergestellt werden. Dünne Scheiben waren jedoch direkt für Zellkulturversuche geeignet und höhere Proben konnten nach einem zusätzlichen Bearbeitungsschritt des Drahterodierens im gesinterten Zustand für Druckversuche verwendet werden.

Die optimierten Parameter des Warmpressens dienten als Grundlage für die Einrichtung der MIM-Anlage. In Abbildung 3.4 ist schematisch die modifizierte Warmpresse gezeigt. Um den Feedstock während des Aufheizprozesses im beheizten Teil der Presse zu halten, wurde vor jedem Versuch ein dünner Streifen Aluminiumfolie zwischen Presse und wassergekühlte Pressmatrize gelegt. Dieser wurde, nachdem der Feedstock aufgeschmolzen war, durch den Pressvorgang zerrissen. Die eigentliche Verdichtung des Feedstocks fand so im wassergekühlten Teil der Matrize statt. Nach der Entformung wurde der Rest der Al-Folie vom Pressling entfernt.

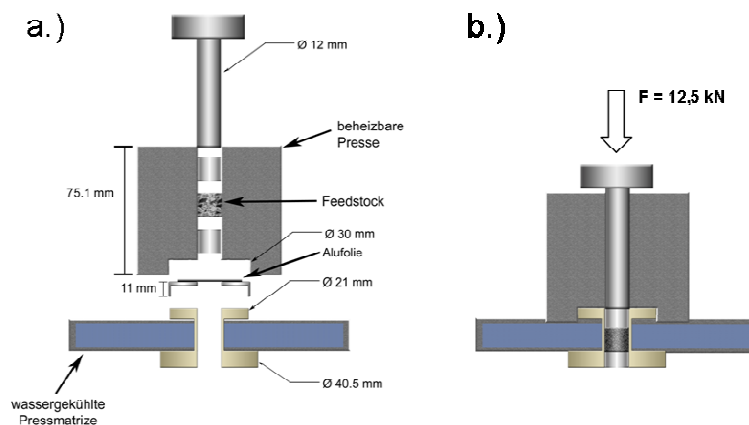


Abbildung 3.4: Skizze der modifizierten Warmpresse P/O/Weber, 10H, Ø12mm. a.) Aufbau der Warmpresse vor dem Pressvorgang. b.) Pressvorgang mit einer Maximallast von 12,5 kN.

Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Feedstock zunächst in der auf 123°C erhitzten Pressform für 90 s erschmolzen wurde. Die 123°C wurden durch ein Thermoelement in einer Bohrung der beheizten Matrize ermittelt. Untersuchungen mit einem externen Thermoelement direkt im Feedstock ergaben, dass die angezeigte Temperatur von 123°C in der Bohrung der Matrize einer Feedstocktemperatur von 145°C entsprach. Nach dem Aufschmelzen des Feedstocks wurden die Proben in die wassergekühlte Pressmatrize gedrückt und mit einer Kraft von 12,5 kN (110 MPa) verpresst. Die optimale Haltezeit bei dieser Kraft war 30 s.

Die Grünlinge wurden weiterbearbeitet, wie in den Kapiteln 3.1.4 bis 3.1.10 im Zusammenhang des MIM-Prozesses erläutert. Zusätzlich wurden die Proben nach dem Sintern für Druckversuche drahterodiert. Die maximalen Maße der gesinterten Bauteile waren auf eine Geometrie von $\varnothing = 12$ mm, $h = 10$ mm begrenzt. Zur Erfüllung der DIN Norm 50106 (Prüfung metallischer Werkstoffe, Druckversuch) muss zum einen ein Durchmesser-Höhen-Verhältnis von $1 \leq h_0/d_0 \leq 2$ erreicht werden, zum anderen müssen die Proben eine ausreichende Planparallelität aufweisen. Die Proben wurden somit auf eine Geometrie von $\varnothing = 7$ mm, $h = 8$ mm drahterodiert und im Anschluss plan geschliffen.

3.1.4 Formgebung mit Hilfe des Metallpulverspritzgusses

Der Metallpulverspritzguss (MIM) Prozess ermöglicht im Gegensatz zum Warmpressen die Herstellung komplexer, endkonturnaher Bauteile. Der Prozess zur Herstellung poröser Proben über MIM ist in Abbildung 3.5 zunächst schematisch gezeigt.

Die Ausgangsmaterialien Binder, Metallpulver und Platzhalter werden zunächst in einem beheizbaren Knetter homogenisiert. Die erstarrte Masse wird anschließend in einer Schneidmühle der Fa. Wanner Technik GmbH, Wertheim/Main granuliert. Der hergestellte, so genannte Feedstock kann dann über die MIM-Anlage unter definierten Temperaturen und Drücken die Kavität des Formwerkzeugs eingespritzt und der Grünling aus dem Werkzeug entformt werden. Im anschließenden Wickprozess wird das Bauteil teilentbindert. Durch einen Lösungsprozess in destilliertem Wasser wird der Platzhalter NaCl aus den Bauteilen entfernt und das Bauteil im Anschluss unter Argon bei 500°C thermisch entbindert und im gleichen Ofenlauf bei 1250-1265°C gesintert (vgl. Tabelle 10).

Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Prozesse und der in dieser Arbeit untersuchten Einflussgrößen erfolgt in den Kapiteln 3.1.5-3.1.9.

3 Experimenteller Teil

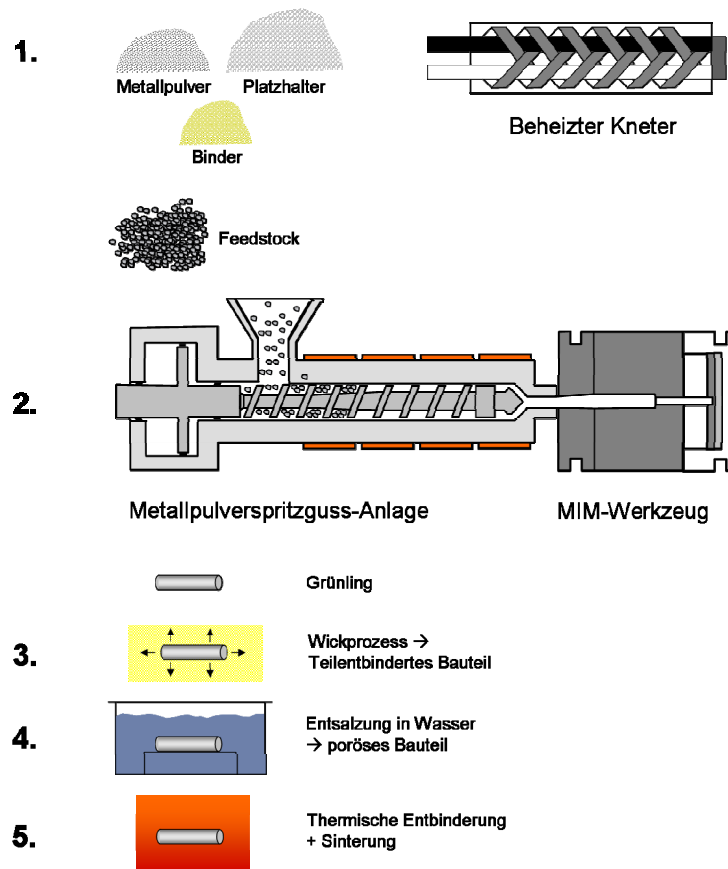


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Herstellung hochporöser NiTi-Proben mittels MIM: 1. Homogenisierung der Ausgangsmaterialien, 2. Metallpulverspritzguss, 3. Teilentbinderung, 4. Entsalzung der Bauteile, 5. Thermische Entbinderung und Sinterung.

3.1.5 Homogenisierung der Ausgangsmaterialien

Die Ausgangsmaterialien Binder, Metallpulver und Platzhalter wurden in einem Hochleistungsschaufelknetter HDK-T der Fa. IKA-Werke, Staufen angemischt und die zähflüssige Masse wurde zum Erreichen einer ausreichenden Homogenität mindestens zwei Stunden geknetet. Das Metallpulver-Platzhalter-Verhältnis wird durch die angestrebte Gesamtporosität bestimmt. Mit einem Stampfvolumeter wurde in Vorversuchen die Klopfdichte und somit der erforderliche Binderanteil für den jeweiligen Feedstockansatz ermittelt (vgl. Tabelle 10).

Das in dieser Arbeit verwendete Bindersystem setzt sich aus dem Polyethylenwachs Licowax PE520 und dem Polyamidwachs Licowax C zusammen. Beide Komponenten werden kommerziell von der Fa. Clariant AG, Deutschland vertrieben. Das Volumenverhältnis der Komponenten Licowax C und PE520 war für alle Proben einheitlich mit 60 Vol.% Licowax C und

40 Vol.% PE520. Die wichtigsten Eigenschaften der Binderkomponenten sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Eigenschaften der Binderkomponenten Licowax C und PE520.

	Licowax C	PE520
Form	weißes Pulver	weißes Granulat
Chemische Formel	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONHCH}_2)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n / n \sim 200$
Dichte (23°C) [g/cm ³]	0,99-1,01	0,92-0,94
Viskosität [Pa·s] bei 100 s ⁻¹ und 145°C	0,1	3,4
Schmelzpunkt [°C]	~ 144	~ 120

Der Feedstock ist durch die Polymerkomponenten bei Raumtemperatur fest, bei der Spritztemperatur von 145°C bzw. während des Homogenisierungsvorgangs im Schaufelknetter hingegen fließfähig. Das Bindersystem wurde am IEF1 des FZ Jülich entwickelt und bereits zur Herstellung dichter NiTi-Legierungen erfolgreich verwendet [Kro05b, Men06].

Das Bindersystem hat beim Spritzgießen zum einen die Aufgabe, die Förderung der Metallpulver- und Platzhalterpartikel in die Werkzeugkavität ohne Entmischung und Abscherung zu gewährleisten. Zusätzlich muss es die Reibung zwischen den Partikeln und die Partikel-Wand-Reibung herabsetzen, um das Verspritzen der Masse zu ermöglichen. Um dies zu erreichen, bestehen Bindersysteme allgemein mindestens aus zwei Komponenten. Die so genannte mobile Komponente umhüllt die Partikel und dient als Schmiermittel an den Kontaktstellen. Die immobile Komponente hingegen ermöglicht einen homogenen Transport von Binder, Metallpulver und Platzhalter. Schematisch ist dieser Aufbau in Abbildung 3.6 gezeigt.

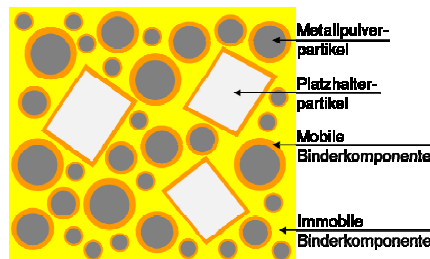


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Feedstocks nach German [Ger97] mit Erweiterung unter Berücksichtigung der verwendeten Platzhalter.

Der ideale Binderanteil eines Feedstocks ist erreicht, wenn alle Zwischenräume der Partikeln mit Binder gefüllt sind. Das hierfür benötigte Volumen V_{Binder} lässt sich einfach über die Klopfdichte ρ_{klopf} der Pulvermischung abschätzen nach

$$V_{\text{Binder}} = 100 - \rho_{\text{klopf}} [\%] \quad (3.1)$$

3 Experimenteller Teil

Die erreichbare Klopfdichte ist stark abhängig von den verwendeten Partikelgrößen, der Partikelform und der Partikelgrößenverteilung, die sich insbesondere aus dem Mischungsverhältnis der groben Platzhalterpartikel und dem feinem Metallpulver ergibt. Dieser Zusammenhang wurde mit den verwendeten Materialien ermittelt und die jeweiligen Feedstockzusammensetzungen festgelegt.

3.1.6 Einspritzen des Feedstocks

I Verwendete MIM-Anlagen und Einspritzparameter: Für die Herstellung der endkonturnahen Bauteile wurde für den Probensatz MIM-NT2 eine Arburg Allrounder CMD 270 verwendet. Im Laufe der Arbeit wurde diese alte Anlage entsorgt und durch eine Arburg 370U 2K allrounder 700-100-100 ersetzt, mit der die Proben MIM-Ti-grad.-1-4 hergestellt wurden. In Abbildung 3.7 sind beide Anlagen gezeigt.

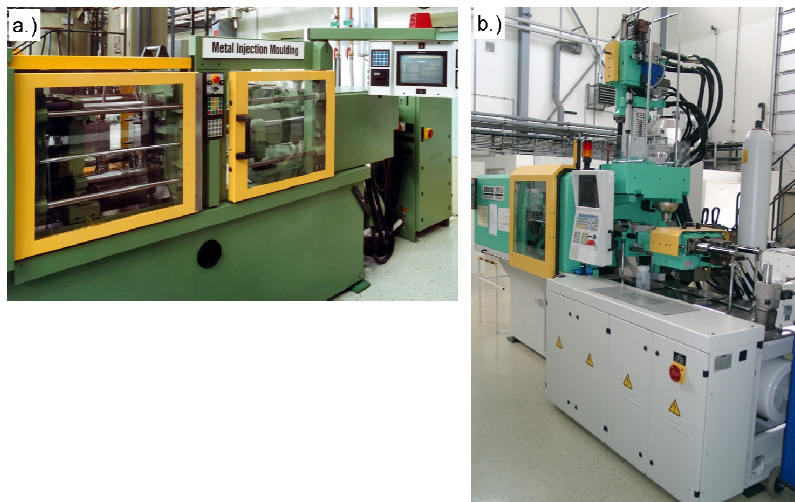


Abbildung 3.7: Verwendete MIM-Anlagen. a.) Arburg Allrounder CMD 270, b.) Arburg 370U 2K allrounder 700-100-100.

Wesentliche, zu optimierende Einstellkriterien an beiden MIM-Anlagen sind:

- Schneckenumfangsgeschwindigkeit
- Temperaturen der jeweiligen Zonen im Zylinder
- Werkzeugtemperatur
- Dosiervolumen/Einspritzvolumen/Dekompressionsvolumen
- Einspritzgeschwindigkeit
- Einspritzdruck
- Nachdruck und Haltezeiten

Der homogenisierte, granuliert Feedstock wird in den Trichter der Spritzgussanlage gefüllt. Eine gehärtete Spezialschnecke für den Pulverspritzguss im Zylinder der Anlage befördert die Masse mit einer definierten Geschwindigkeit in Richtung der Einspritzdüse. Am Zylinder befinden sich vier Heizzonen, die alle unabhängig voneinander geregelt werden können. Eine fünfte steuerbare Heizzone befindet sich an der Düse der Anlage. Diese bestimmt direkt die Einspritztemperatur des Feedstocks. Über die horizontale Stellung der Schnecke im Zylinder wird das Einspritzvolumen definiert. Dieses ergibt sich aus den einstellbaren Größen des Dosier- und des Dekompressionsvolumens. Das Dosiervolumen beschreibt hierbei die geförderte Menge Feedstock unter Druck, das Dekompressionsvolumen dient der Dekompression der unter Druck geförderten Masse. Die Einspritzgeschwindigkeit wird über die horizontale Verschiebung der Schnecke im Zylinder geregelt, wobei diese Geschwindigkeit stufenweise geregelt werden kann. Die Umschaltung in den Nachdruck erfolgt, wenn das definierte Einspritzvolumen erreicht wurde. Beim Einstellen der Anlage ist darauf zu achten, dass ein bestimmter Druck mit einer hohen Konstanz erreicht wird und die thermische Schrumpfung der Masse im Werkzeug über den Nachdruck ausgeglichen wird. Der Nachdruck der Anlage ist ebenfalls stufenweise einstellbar, wobei bis zu zehn aufeinander folgende Drücke mit unterschiedlichen Haltezeiten eingestellt werden können. Eine weitere wichtige Größe für die Qualität der Grünlinge ist die Werkzeugtemperatur. Das Werkzeug wird über ein externes Umwälzthermostat mit Öl beheizt, wobei eine direkte Kontrolle der Werkzeugtemperatur über ein Thermoelement in den jeweiligen Spritzgussformen möglich ist.

Der Einspritzvorgang ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Abbildung 3.8a zeigt, wie die Masse durch das Zurückziehen der Schnecke unter Drehen definiert aufdosiert und anschließend, Abbildung 3.8b, in die Werkzeugkavität durch eine Vorwärtsbewegung der Schnecke eingespritzt wird. Ein Zurückfließen der Masse wird beim Einspritzen durch den Sperrring verhindert. Die kritische Stelle beim MIM-Prozess mit Platzhalter ist der Spalt zwischen Sperrring und Zylinder. Bei hohen Platzhalteranteilen kann es an dieser Stelle zu einem Blockieren der gesamten MIM-Schnecke kommen, was in Kapitel 4.1.7 diskutiert wird.

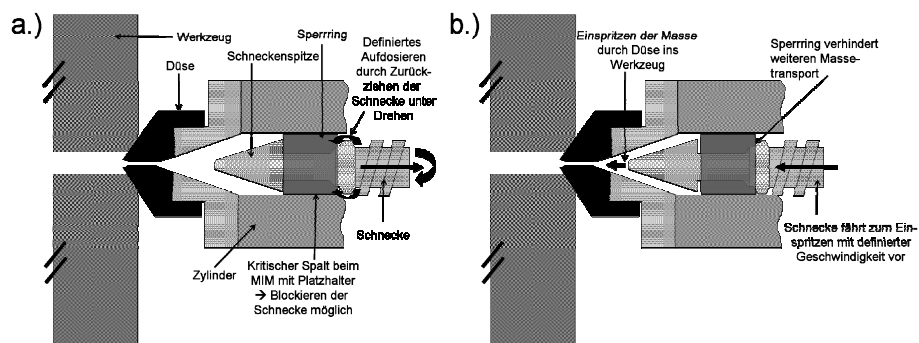


Abbildung 3.8: Einspritzvorgang im MIM-Prozess. a.) Aufdosieren der Masse. b.) Einspritzen der Masse.

3 Experimenteller Teil

II Spritzgussformen: Im Rahmen der Arbeit wurden mit dem Feedstock MIM-NT2 vier verschiedene Bauteilgeometrien hergestellt. Zum einen wurde eine Zylinder-Geometrie ($l = 65 \text{ mm}$, $\varnothing = 12 \text{ mm}$) verspritzt. Die Geometrie für dieses Bauteil ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Das MIM-Werkzeug hierfür wurde von der Fa. Topic (Solingen) hergestellt.

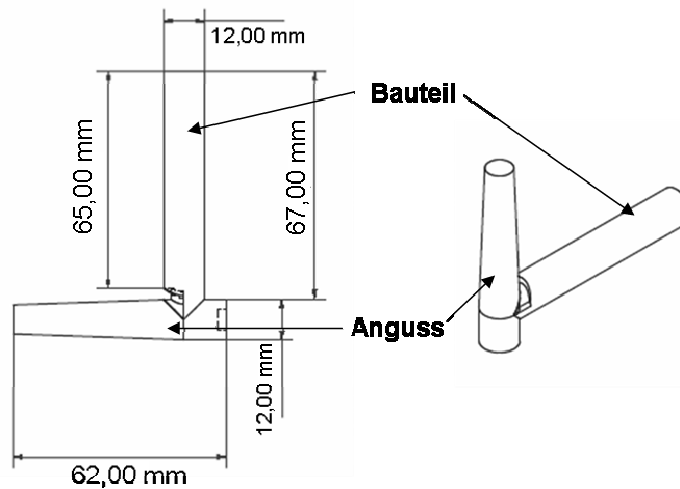


Abbildung 3.9: Technische Zeichnung eines MIM-Zylinders, der mit MIM-NT2 hergestellt wurde.

Weiterhin wurde ein Werkzeug verwendet, das von der Fa. DIA-Nielsen GmbH & Co. KG (Düren) gefertigt wurde. Mit diesem konnten in einem Einspritzvorgang drei verschiedene Bauteilgeometrien hergestellt werden:

- Kleiner Zylinder für Druckversuche ($h = 9 \text{ mm}$, $\varnothing = 6 \text{ mm}$)
- Großer Zylinder für Druckversuche ($h = 15 \text{ mm}$, $\varnothing = 10 \text{ mm}$)
- Scheibe für Zellkulturversuche ($h = 2,1 \text{ mm}$, $\varnothing = 14,7 \text{ mm}$)

Die technische Zeichnung dieses komplexen Bauteils mit Anguss ist in Abbildung 3.10 gezeigt.

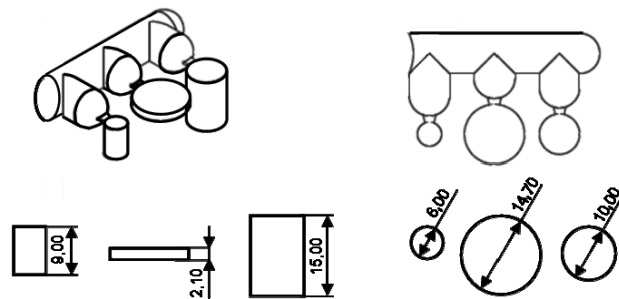


Abbildung 3.10: Technische Zeichnung der MIM-Form, mit der gleichzeitig zwei unterschiedliche Druckproben und eine Bioscheibe hergestellt werden können.

Um zu zeigen, dass auch die Herstellung anwendungsnaher, gradierter Bauteile mit dem Verfahren möglich ist, wurde ein Werkzeug zur Herstellung von Hohlzylindern modifiziert. Das eigentliche Bauteil mit Anguss ist in der technischen Zeichnung in Abbildung 3.11 dargestellt.

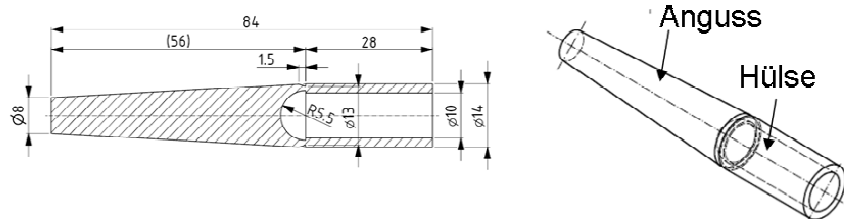


Abbildung 3.11: Technische Zeichnung der MIM-Hülsegeometrie, mit der gradiert poröse Ti-Bauteile hergestellt wurden.

Ein Einlegestift im Werkzeug führt zu der in Abbildung 3.11 dargestellten Hohlstruktur. Dieser Einlegestift kann jedoch aus dem Werkzeug entfernt werden und somit können zusätzlich dichte Zylinder ($h = 28\text{mm}$, $\varnothing = 14\text{mm}$) verspritzt werden. In der Werkstatt des IEF1 wurden unterschiedliche Einlegeteile aus Edelstahl hergestellt, die über einen zweistufigen Einspritzprozess die Herstellung verschiedener Gradierungen des Zylinders ermöglichen. Die Vorgehensweise zur Herstellung der Bauteile ist schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt. Mit den Einlegeteilen im Werkzeug wurde die ersten Bauteile mit den Feedstocks MIM-Ti-grad.-2 bzw. MIM-Ti-grad.-4 verspritzt (vgl. Abbildung 3.12a, Feedstock A). Nach einem Feedstockwechsel wurden die ersten Grünbauteile vor dem nächsten Einspritzen manuell in die Kavität geschoben und die Feedstocks MIM-Ti-grad.-1 bzw. MIM-Ti-grad.-3 in das Werkzeug gespritzt (Abbildung 3.12b, Feedstock B). Die Ergebnisse dieser Versuche sind ausblickend in 5.2 diskutiert.

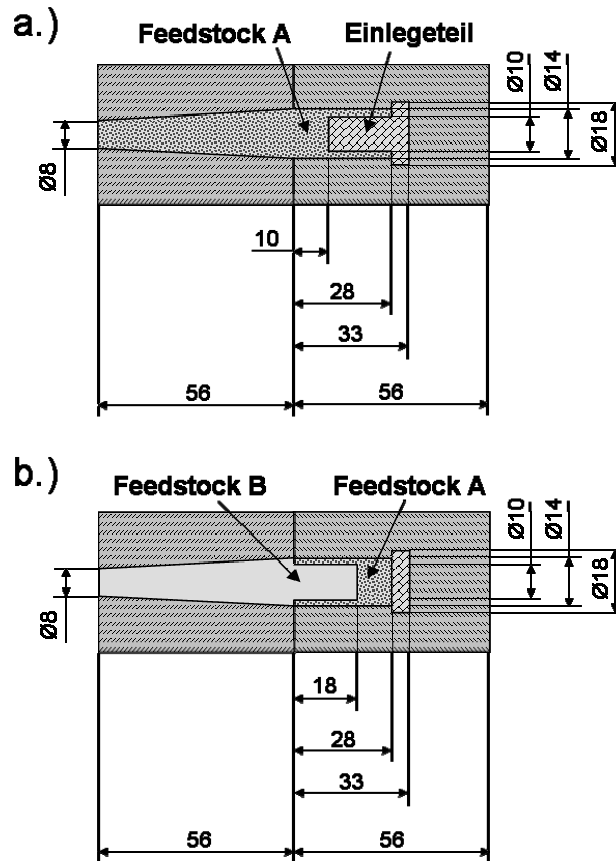


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs zur Herstellung gradierter Bauteile über MIM mit Hilfe von Einlegeteilen. a.) Erster Spritzvorgang, bei dem durch Einlegen eines Stifts in das Werkzeug zu einer Seite geschlossene Hülseformen hergestellt werden können. b.) Zweiter Spritzvorgang mit neuem Feedstock, bei dem in das erste Bauteil (bearbeiteter Grünling, Bauteil von Hand um 180° gedreht) die Masse eingespritzt wird.

Bei allen in dieser Arbeit über MIM hergestellten porösen Bauteile wurde eine Analyse der Formhaltigkeit und der Schrumpfung durchgeführt. Die Bauteile wurden an unterschiedlichen Stellen auf ihre Durchmesser und Höhen bzw. Längen vermessen. Die Ergebnisse wurden statistisch ausgewertet und sind im Ergebnisteil dieser Arbeit diskutiert.

3.1.7 Teilentbinderung mit Hilfe des Wickprozesses

Bei der Entbinderung der Bauteile müssen die Binderkomponenten entfernt werden, ohne dass sich die Partikel relativ zueinander bewegen. Im Idealfall werden die verwendeten Binderkomponenten nacheinander aus dem Bauteil ausgetrieben. Die Entfernung der ersten Komponente schafft hierbei eine offene Porosität im Bauteil, die sowohl die anschließende Entsalzung, als auch das Ausdampfen der zweiten Komponente im thermischen

Entbinderungsschritt ermöglicht. Bis zum Einsetzen der Diffusionsprozesse beim Sintern halten minimale Binderreste, die durch die Kapillarwirkung an den Partikelkontaktstellen verbleiben, und die Partikelreibung die Bauteile in ihrer Form.

Im Fall des in dieser Arbeit verwendeten Binders wird die erste Binderkomponente Licowax C durch den so genannten Wickprozess entfernt. Die Grünlinge werden dabei in einer Al_2O_3 -Sand-Schüttung eingebettet. Der Sand wurde zuvor auf eine Partikelgrößenfraktion von 355-500 μm abgesiebt. Anschließend wird die erste Komponente durch Erhitzen der Proben auf 150°C aufgeschmolzen. Auch die zweite Binderkomponente PE520 schmilzt bei der Temperatur von 150°C bereits auf. Durch die deutlich niedrigere Viskosität des Licowax C im Vergleich zum PE520 wird jedoch hauptsächlich die Wachskomponente aus den Bauteilen entfernt. Der Abtransport wird durch die Kapillarkräfte in der Sandschüttung wesentlich gefördert. Die Pulverschüttung stabilisiert zudem die Geometrie der Bauteile.

Die Wicktemperatur von 150°C ergibt sich aus DTA/TG-Kurven der Grünlinge und der einzelnen Binderkomponenten und ist aus vorherigen Untersuchungen, die an diesem Bindersystem durchgeführt wurden, bekannt [Kro05b]. Die Wickzeit ist abhängig von der Bauteildicke, der Oberflächenenergie und Viskosität des Binders, der Partikelgröße der Pulvermischung, dem Feststoffanteil und der Partikelgröße des Al_2O_3 .

Die in der Arbeit verwendete Wickzeit lag im Bereich von 10h. Diese musste jedoch je nach Bauteilgröße teilweise geändert werden. Zusätzlich ist das Verhältnis von Metallpulver zu Platzhalter und die unterschiedliche Partikelgröße und -form der NaCl Kristalle entscheidend für die Klopfdichte und die Partikelgröße der Pulvermischung. Der Einfluss auf die Wickzeiten wurde im Speziellen analysiert und für die weiteren Arbeiten berücksichtigt.

3.1.8 Platzhalterentfernung

Bei der Verwendung von NaCl als Platzhalter werden die Proben in einem Wasserbad entsalzt. Die Lösungszeiten hängen dabei von verschiedenen Parametern ab, die systematisch untersucht wurden. Im Speziellen sind hierbei die Wassertemperatur und die Oberflächenenergie des Wassers entscheidend für die Dauer der Platzhalterentfernung. Zusätzlich ist die Platzhaltermenge ausschlaggebend für den Prozess, da bei höheren Salzgehalten die Kontaktflächen zwischen den Platzhalterpartikeln besser ausgeprägt sind als bei geringen Mengen NaCl. Der Einfluss der Platzhalterform und -größe auf die Entsalzungszeit wurde ebenfalls analysiert. Zur Ermittlung des Entsalzungsgrads wurden die Proben im gewickten Zustand sowie nach definierten Zeiten im Wasserbad mit einer anschließenden Trocknung für 10h im Umluftofen mit einer Präzisionswaage gewogen. Der relative Masseverlust bezogen auf die Gesamtmenge an Platzhalter wurde in Abhängigkeit der genannten Parameter untersucht.

In parallel durchgeführten Versuchen mit Saccharose als Platzhalter wurde zusätzlich der Einfluss der Löslichkeit auf die Entfernungszeiten der Platzhalter analysiert. Bereits bei Raumtemperatur besitzt Saccharose eine um den Faktor 5 höhere Löslichkeit in Wasser als NaCl. Zusätzlich ist die Löslichkeit bei Saccharose im Gegensatz zu NaCl stark temperaturabhängig und kann durch eine Temperaturerhöhung des Wassers verdoppelt werden.

3 Experimenteller Teil

Der Platzhalter PMMA wurde nach dem Wickprozess unter Argonschutzgas thermisch aus den Bauteilen ausgetrieben. DTA/TG-Messungen an PMMA-Partikeln stellten die Grundlage zur Optimierung des Ofenprogramms. Die Ergebnisse, insbesondere im Hinblick auf Formhaltigkeit und Verunreinigungsgehalt sind im Kapitel 4.1.1 diskutiert.

3.1.9 Thermische Entbinderung und Sintern

Das thermische Entbindern der Bauteile und das Sintern erfolgen in einem Schritt in einem Ofen der Fa. Thermal Technologies. Die teilentbinderten und entsalzten Bauteile werden auf Y_2O_3 -Unterlagen in Al_2O_3 -Tiegel gelegt und die Tiegel mit porösem Titan-Gettermaterial abgedeckt. Yttriumoxid als Sinterunterlage ist am IEF-1 Stand der Technik, da es sich in vorherigen Arbeiten [Kro05b] als am besten geeignete Sinterunterlage für das sehr reaktive NiTi herausgestellt hat. Y_2O_3 zeichnet sich auch in anderen Anwendungsbereichen durch seine Hochtemperaturbeständigkeit aus und ist bekannt für seine Stabilität in Kontakt mit Metallschmelzen. Dass das poröse Gettermaterial Titan einen positiven Einfluss auf die Verunreinigungen der NiTi-Bauteile hat, wurde ebenfalls in Arbeiten am Institut herausgestellt [Kro05b].

Der Versuchsaufbau zur thermischen Entbinderung und Sinterung ist in Abbildung 3.13 gezeigt.

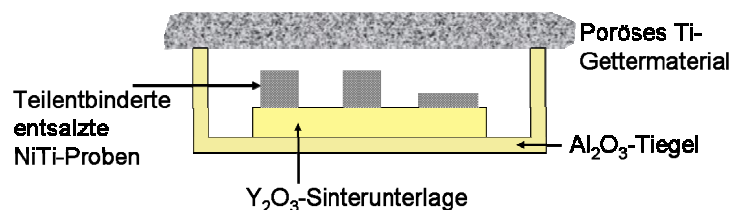


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Sinterung der porösen NiTi-Proben.

Beim thermischen Entbindern wird zunächst der verbleibende Binderanteil aus den teilentbinderten Proben ausgedampft. Dies ist durch die offene Porosität möglich, die im Wickprozess erreicht wurde. Die durch den Platzhalter erzeugten Makroporen unterstützen den Abtransport zusätzlich. Die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 1-2 K/min auf 500°C erhitzt und die Temperatur wurde im Anschluss für 30-120 min gehalten. Die unterschiedlichen Aufheizraten und Haltezeiten resultieren aus den unterschiedlichen Bauteilgeometrien, die sich im Volumen teilweise sehr unterscheiden.

Im Ofen standen die Proben in einer Molybdän-Kammer, die eine Kondensation des Binders an der wassergekühlten Ofenwand verhindert. Die gasförmigen Binderreste wurden aus dieser Entbinderungskammer ausgeleitet und über eine mit Flies gefüllte, kalte Entbinderungseinheit abgesogen.

Vor dem Entbinderungs- und Sinterschritt wurde der Rezipient des Ofens auf einen Absolutdruck von $\leq 0,09$ mbar evakuiert. Anschließend wird Argon mit einer Durchflussrate von 10 l/min durch die Ofenkammer gespült, wobei sich ein Maximaldruck von etwa 14 mbar in der Ofenkammer einstellt. Das Temperaturprogramm ist aus Vorarbeiten am Institut für das

Bindersystem bekannt [Kro05b], wurde jedoch zusätzlich durch DTA/TG Messungen überprüft und leicht modifiziert. Insbesondere die Haltezeiten mussten bei einigen Proben erhöht und die Aufheizraten herabgesetzt werden.

Im Anschluss der Haltezeit zur thermischen Entbinderung wurde der Ofen auf Hochvakuumbetrieb umgestellt ($< 10^{-5}$ mbar). In Vorarbeiten stellte sich heraus, dass die Vakuumatmosphäre im Vergleich zu einer inerten Ar-Atmosphäre und reduzierenden Atmosphären (Ar / 4Vol.% H₂, reines H₂ und CO) zu geringeren Verunreinigungen führt [Kro05b].

Die Proben wurden nach der Haltezeit bei der Entbinderungstemperatur mit 5 K/min auf die Sinter Temperatur aufgeheizt und anschließend für 10h gehalten. Die Sinter Temperatur der NiTi-Proben lag in Abhängigkeit der Ausgangspulver im Bereich von 1250-1265°C (vgl. Tabelle 10). Im Kapitel 4.2.1 ist am Beispiel des Probensatzes WP-NT5a bis WP-NT5i eine Sinterstudie an NiTi-Proben unterschiedlicher Porositäten gezeigt und diskutiert.

3.1.10 Wärmebehandlung

Durch die unkontrollierte, relativ langsame Abkühlung des Sinterofens ist bei Ni-reichem NiTi die Bildung von undefinierten Ni₄Ti₃-Ausscheidungen in den porösen NiTi-Proben nicht zu vermeiden. Die Abkühlgeschwindigkeit der Proben ist primär abhängig von der Ofenbeladung. Die meisten Proben wurden dennoch im Zustand as-sintered auf ihre mechanischen Eigenschaften analysiert. Die Reproduzierbarkeit der mechanischen Eigenschaften unter dieser Randbedingung wird im Ergebnisteil der Arbeit ausführlich dargestellt und diskutiert, da der as-sintered Zustand für die mögliche Industrialisierung des Prozesses und eine potentielle Massenfertigung den geringsten Aufwand erfordert. Der Einfluss des Ni-Gehalts der Ausgangspulver und der Porosität auf das Umwandlungsverhalten der Proben wurden zusätzlich ermittelt.

Weiterhin wurde ein Teil der Proben wärmebehandelt, um die Ausscheidungszustände und somit die Umwandlungstemperaturen und mechanischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Zylinder für Druckversuche wurden zunächst standardmäßig gesintert und die Proben as-sintered in einem Quarzglasofen im Vakuum ($< 10^{-5}$ mbar) bei 900°C für 1h lösungsgeglüht. Nach dem Lösungsgeglühen wurde der Ofen mit Argon geflutet und die Proben wurden unmittelbar in Eiswasser abgeschreckt. Ein Teil der Proben wurde im Anschluss zusätzlich bei 450°C für 1h analog zum Lösungsgeglühen wärmebehandelt, um einen definierten Ausscheidungszustand der Ni₄Ti₃-Partikel einzustellen [Kro05b, Men06].

Die Umwandlungstemperaturen der unterschiedlich wärmebehandelten Proben wurden mit Hilfe von DSC bestimmt und verglichen. Gleichzeitig wurde der Einfluss der Wärmebehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bestimmt und der Ausscheidungszustand durch TEM-Aufnahmen beurteilt.

3.1.11 Heißisostatisches Pressen (HIP)

In dieser Arbeit wurden als Referenzmaterialien NiTi-Proben über heißisostatisches Pressen hergestellt. Zusätzlich wurde zur Nutzung des Grobanteils des TLS-NiTi-Pulvers ein Patent

3 Experimenteller Teil

eingereicht [Koe07], um direkt über HIP endkonturnahe NiTi-Rohre für die Stent-Weiterverarbeitung herzustellen.

Das NiTi-Pulver wurde in Kapseln oder vorgefertigte Rohrformen aus Edelstahl (Legierung 1.4571) gefüllt. Im Anschluss wurde das Pulver mit einem Stampfvolumeter mit 500-1000 Schlägen eingeklopft, um eine möglichst homogene und dichte Partikelpackung zu gewährleisten. Die Kapseln bzw. Rohrformen wurden anschließend mit einem an der Verschlusskante gekerbten Deckel verschlossen und in einer Vakuumkammer evakuiert und mittels Elektronenstrahlschweißen gasdicht versiegelt.

In der HIP-Anlage des IEF-1 (Fa. EPSI) wurden die Kapseln mit einer Aufheizrate von 15 K/min auf 1065°C erhitzt (Eutektikum Ti-Fe: 1085°C) und gleichzeitig wurde mit Argongas ein Druck von 100 MPa aufgebaut. Nach einer Haltezeit von 5h wurde der Druck abgebaut und frei auf Raumtemperatur abgekühlt. In Abbildung 3.14 ist der HIP-Prozess schematisch dargestellt.

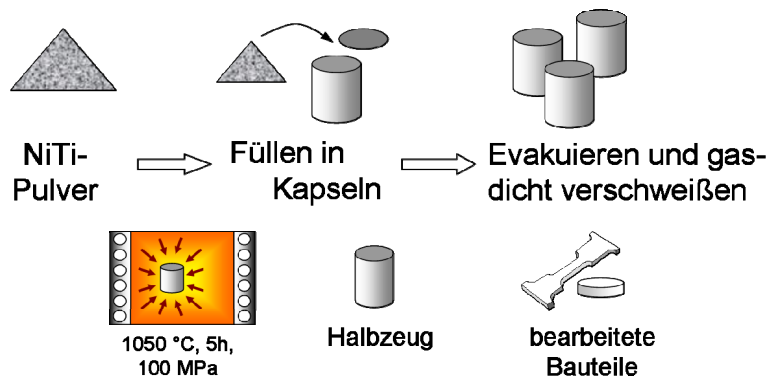


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Herstellung von dichten NiTi-Halbzeugen mit Hilfe des heißisostatischen Pressens (HIP).

Nach dem HIP-Zyklus wurden die Kapseln längs geschlitzt und der Stahlmantel entfernt. Die NiTi-Referenzproben wurden aus dem Probeninneren drahterodiert. Bei den endkonturnahen NiTi-Rohren waren keine weiteren Nachbearbeitungen außer Oberflächenoptimierungen erforderlich.

3.2 Allgemeine Analysen und Messverfahren

3.2.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

Die Ausgangspulver, sowohl das vorlegierte NiTi-Pulver als auch die Platzhalter, wurden hinsichtlich der Partikelform und Partikelgrößenverteilung charakterisiert. Die Form, die sich direkt aus dem Herstellungsverfahren ergibt, wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM, vgl. Kapitel 3.2.7) an Pulverschüttungen analysiert.

Die Form der verwendeten Ausgangspulver hat einen wesentlichen Einfluss auf die Formgebung, da sie die Packungsdichte der Pulver und somit sowohl die Rheologie des Feedstocks als auch die optimale Bindermenge zur Feedstockherstellung bestimmt. Weiterhin hat die Partikelform auch einen Einfluss auf die Partikelreibung beim MIM-Prozess und die Sinteraktivität der Pulver im Bauteil. Neben der Form hat die Partikelgrößenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf die Packungsdichte. Für erste Abschätzungen der Partikelgrößenverteilungen wurden REM-Aufnahmen der Pulver genutzt. Eine genaue Aussage wurde über Laserbeugungsverfahren getroffen.

In einem Analysegerät (Fritsch Analysette 11) wurde hierbei eine verdünnte Suspension der Partikel von einem konvergierendem Laserstrahl durchstrahlt. Als Lösungsmittel diente im Fall der metallischen Pulver eine Wasser-Glyzerin-Mischung, die die Förderung der groben Partikel gewährleistet. Für die wasserlöslichen Platzhalter NaCl wurde hingegen Ethanol als Lösungsmittel genutzt. Zur Verhinderung von Agglomerationsbildungen wurden die Dispersionen vor der Messung mit Ultraschall behandelt.

Das Prinzip der Laserbeugung beruht darauf, dass das nahezu monochromatische Laserlicht in Abhängigkeit der Partikelgrößen unterschiedlich gebeugt wird. Die Interpretation der ringförmigen Beugungsbilder hängt vom Partikelgrößenbereich der realen Probe ab. Unter den Voraussetzungen, dass die Partikeldurchmesser deutlich größer als die Wellenlänge des Laserlichts sind, der Teilchenabstand in der Suspension 3 bis 5 mal größer als der Partikeldurchmesser ist (\rightarrow verdünnte Dispersionen) und die Partikel lichtundurchlässige Kugeln sind, wird von reinen Beugungsphänomenen ausgegangen. Die Randbedingungen sind sowohl für die Metallpulver als auch die verwendeten Platzhalter erfüllt. Beugungsbilder werden durch die Fraunhofer-Theorie beschrieben, welche eine Korrelation zwischen Lichtintensität und Partikeldurchmesser liefert. Für die Auswertung hat dieses Modell den Vorteil, dass keine Stoffparameter benötigt werden. Für eine Mischung von Partikeln verschiedener Durchmesser werden die Intensitäten, welche von einem Detektor in definierten Winkeln gemessen werden, gewichtet. Dies führt zu einem mathematischen Matrix-Algorithmus, der aufgrund der Kenntnis der Detektorcharakteristika und der theoretischen Beugungsmuster kugelförmiger Partikel zur gesuchten Partikelgrößenverteilung führt. Die Partikelgrößenverteilung wird in der Pulvermetallurgie durch die Werte d_{10} , d_{50} und d_{90} beschrieben. Diese geben eine Partikelgröße an, bei denen 10 Vol.%, 50 Vol.% bzw. 90 Vol.% der gesamt gemessenen Partikel kleiner als der jeweilige Wert ist.

3.2.2 TG/DTA Analysen zur Ermittlung der Entbinderungsparameter

Zur Ermittlung der Entbinderungsparameter und zur Analyse der Zersetzung des PMMA als potentiell Platzhaltermaterial wurden Proben durch die Differential-Thermo-Analyse (DTA) und Thermo-Gravimetrie (TG) charakterisiert. Die Proben werden in einem Aluminiumoxidtiegel (Al_2O_3) in der Messzelle der DTA/TG-Anlage der Fa. Netsch Typ STA 409 im Argonstrom aufgeheizt. Gemessen wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial, das im vorliegenden Temperaturbereich keine Phasenumwandlung zeigt (DTA). In den durchgeführten Messungen dient $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenz. Bei endothermen Vorgängen wie z.B. Schmelzprozessen ergibt sich eine positive Differenz zwischen der Temperatur der Probe und dem Referenzmaterial. Bei exothermen Vorgängen wie dem

3 Experimenteller Teil

Übergang von Flüssigphasen zu Gasphasen bildet sich eine negative Differenz. Eine thermostatisch arbeitende Präzisionswaage registriert zusätzlich die Masseänderungen der Probe und liefert somit weitere Anhaltspunkte über die Art der Vorgänge (TG). Zudem sind die thermogravimetrischen Ergebnisse essentiell für das Verständnis der Platzhalter- bzw. Binderzersetzung.

3.2.3 Dichte-/Porositätsbestimmungen

Eine möglichst genaue Bestimmung der Dichte bzw. Porosität der Grünlinge ebenso wie der gesinterten, porösen Proben ist für die Interpretation der weiteren Ergebnisse von großer Bedeutung. Die Dichte der Grünlinge ist für die Gewährleistung der Reproduzierbarkeit des Spritzgusses entscheidend. Es sollte im Speziellen eine möglichst hohe Gründichte erreicht werden, um eine geringe Mikroporosität in den Bauteilen nach dem Sintern zu erlangen. Bei der Bestimmung der Dichte bzw. Porosität der gesinterten, hochporösen Proben ist nicht nur die Gesamtporosität, sondern auch der Anteil der offenen Poren, insbesondere im Hinblick auf die Anwendung als Implantatmaterial, wichtig. Zusätzlich ist es entscheidend, eine Aussage über die Porengrößen und die Porenkanaldurchmesser treffen zu können, da diese Faktoren direkt mit dem möglichen Einwachsen von Knochenmaterial in die poröse NiTi-Struktur korrelieren.

Es wurden deshalb unterschiedliche Verfahren zur Porositätsanalyse angewendet, die im Folgenden beschrieben werden.

I Geometrische Dichtebestimmung: Bei einfachen Bauteilen wie Zylindern ist die Dichtebestimmung gemäß der Formel

$$\rho_P = \frac{m_P}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (3.2)$$

geometrisch möglich. Hierbei entspricht ρ_P der Dichte der Probe in $[\text{g}/\text{cm}^3]$, m_P der Masse der Probe in $[\text{g}]$, r dem Radius und h der Höhe der Probe, jeweils in $[\text{cm}]$. Die Gesamtporosität $P_{\text{ges.}}$ kann somit bei bekannter Dichte des Bulkmaterials ρ_b einfach gemäß

$$P_{\text{ges.}} = \frac{\rho_b - \rho_P}{\rho_b} \cdot 100 \quad (3.3)$$

in $[\%]$ angegeben werden. Hierbei wurde die theoretische Dichte von dichtem NiTi mit $6,45 \text{ g}/\text{cm}^3$ angenommen [Mem08].

II Analyse von Schliffbildern: Eine weitere einfache Bestimmung der Porosität ist über die Bildanalyse von metallographischen Schliffen möglich. Durch den deutlichen Kontrast zwischen NiTi-Matrix und Poren lässt sich die Porosität mit guter Genauigkeit durch das Programm analySIS® bestimmen. Verfälschungen der Ergebnisse sind z.B. durch Abrundungen der Kanten des Querschliffes möglich, wenn die Schwellwerte nicht exakt gesetzt sind. Die Proben

wurden bei gleicher Beleuchtung mikroskopisch analysiert, so dass einheitliche Schwellwerte gesetzt werden konnten.

Da die Porosität über eine Fläche bestimmt wird, ist für die Übertragung der Ergebnisse auf die Volumenporosität die Randbedingung zu erfüllen, dass der vermessene Querschnitt repräsentativ für jeden Schnitt in jeder Richtung durch den Formkörper ist. Hierfür wurden zum einen Analysen von Schnittflächen in verschiedenen Raumrichtungen durchgeführt. Zum anderen wurden in jeder Raumrichtung jeweils mehrere Bildausschnitte analysiert, um eine ausreichend statistische Sicherheit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Anhand der Schliffbilder wurden zusätzlich die Porendurchmesser bestimmt. Hierbei wurde an unterschiedlichen Schliffen der jeweiligen Proben mit Hilfe des Programms *analySIS®* die Porendurchmesser ermittelt und die Häufigkeiten der Porengrößen in definierte Klassen eingeteilt. Hierbei ist anzumerken, dass die ermittelte Porengrößenverteilung zu kleineren Werten verschoben ist, da immer nur Anschnitte der Poren betrachtet und diese vermessen werden („Tomatensalatproblem“).

III Dichtebestimmung nach Archimedes / Bestimmung der offenen Porosität: Mit der Auftriebsmethode kann die Porosität als Funktion der Dichte bestimmt werden, da nach Archimedes die Auftriebskraft, die ein Körper in Flüssigkeit erfährt, der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit entspricht. Hochporösen Proben können nicht direkt über die Archimedesmethode auf ihre offene Porosität untersucht werden. Aus den Makroporen entweicht das Wasser der infiltrierten Proben zu schnell, so dass eine Bestimmung der mit Wasser infiltrierten Probenmasse an Luft nicht mit einer ausreichend hohen Genauigkeit möglich war. Deshalb wurde auf indirektem Weg die offene und geschlossene Porosität nach Archimedes bestimmt.

Proben einfacher Geometrien (Zylinder für Druckversuche) wurden zunächst geometrisch auf ihre Gesamtporosität/Dichte untersucht. Danach wurden die Trockenmasse m_{tr} der Proben mit einer Waage der Fa. Mettler Toledo (Typ XS 204) ermittelt. Die Probe wurde daraufhin für 1h in destilliertem Wasser gekocht und direkt im Anschluss mit derselben Waage das Gewicht der mit Wasser infiltrierten Probe in der Messflüssigkeit gewogen (m_{iW}). Unter Berücksichtigung der Wassertemperatur und der sich daraus ergebenden Dichte des Wassers (ρ_{Wasser}) kann die Dichte der mit Wasser infiltrierten Probe ρ_{inf} errechnet werden nach

$$\rho_{inf} = \frac{m_{tr}}{(m_{tr} - m_{iW}) \cdot \rho_{Wasser}} \quad (3.4)$$

Aus der Kenntnis der theoretischen Dichte des Bulkmaterials (ρ_b) lässt sich somit die geschlossene Porosität ($P_{geschl.}$) in [%] errechnen gemäß

$$P_{geschl.} = \frac{(\rho_b - \rho_{inf.})}{\rho_b} \cdot 100 \quad (3.5)$$

3 Experimenteller Teil

Durch die zuvor an der Probe geometrisch bestimmten Gesamtporosität ($P_{ges.}$) ergibt sich ein Wert für die offene Porosität nach

$$P_{offen} = P_{ges.} - P_{geschl.} \quad (3.6)$$

IV Quecksilber-Porosimetrie: Das Messprinzip der Quecksilber-Porosimetrie beruht darauf, dass nicht benetzendes Quecksilber mit zunehmendem Druck in den Porenraum eines porösen Probenkörpers gepresst wird. Dabei wird das bis zu dem jeweiligen Druck in die Probe eingedrungene Quecksilbervolumen registriert. Die Quecksilber-Porosimetrie misst somit das quecksilbergefüllte Porenvolumen, das sich hinter einem Kapillarradius verbirgt und liefert eine Poreneintrittsradienverteilung, die als Porenhalsgrößenverteilung aufgefasst wird.

Der Zusammenhang zwischen Injektionsdruck P_k (Kapillardruck) und Kapillarradius r_k ist durch die Washburn-Gleichung gegeben

$$P_k = \frac{2\sigma_s \cos \varphi}{r_k} \quad (3.7)$$

In die Berechnung gehen die Oberflächenspannung des Quecksilbers ($\sigma_s = 480 \text{ Dyn/cm}$) und der Benetzungswinkel φ ein, den das Quecksilber mit der Probenoberfläche bildet. Gleichung (3.7) basiert auf einem Kapillarmodell mit kreisförmigen Kapillarquerschnitten.

Das Porosimeter Thermo Scientific Pascal 240 der Fa. Thermo Scientific hat durch einen zusätzlichen Niederdruckaufsatz einen Messbereich von 6 nm bis 900 μm und ist daher sehr gut auch zur Erfassung der großen Makroporen geeignet. Die Messungen wurden am Forschungszentrum VITO (Belgien) in Auftrag gegeben.

3.2.4 Chemische Analyse zur Bestimmung der Verunreinigungen

Die Kontrolle der chemischen Verunreinigungen ist bei der Herstellung von porösem NiTi von großer Bedeutung. Der Anteil der Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff ist für reproduzierbare mechanische Eigenschaften der porösen Proben essentiell, da diese durch die Bildung thermodynamisch stabiler Oxide, Carbide und Nitride maßgeblich beeinflusst werden. Im Speziellen für NiTi verursacht die Bildung von C- und O-Phasen eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen der Legierung zu tieferen Temperaturen durch die Bildung Ti-reicher Phasen ($\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ bzw. TiC).

Zur Prozesskontrolle wurden daher an den Ausgangspulvern, den entbinderten Bauteilen (Braunlingen) und den gesinterten Proben jeweils chemische Analysen durchgeführt. Zusätzlich wurden teilweise Analysen an den Rohmaterialien vor dem Verdünnungsprozess durchgeführt, um auch den Einfluss der unterschiedlichen Verdünnungsmethoden auf die Verunreinigungs-

gehalte untersuchen zu können. Die Messungen erfolgten alle am Zentralinstitut Chemie (ZCH) des FZJ.

Die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte der Proben wurden durch Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Wärmeleitfähigkeitsdetektion für Stickstoff und IR-Spektroskopie für Sauerstoff gemessen. Im Analysegerät LECO Typ TC-436 AR wurden die Proben hierfür in einem Graphittiegel im Heliumgasstrom durch elektrischen Stromfluss aufgeheizt. Der Sauerstoff der Probe reagiert mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂). Der aus der Probe entweichende Stickstoff wird zu N₂ reduziert. Durch Wärmeleitfähigkeitsspektroskopie bzw. IR-Spektroskopie wird der Anteil von N und O in der Probe bestimmt. Bei dieser Messmethode ist der anlagenbedingte Fehler nach Herstellerangabe $\leq 1\%$.

Der Kohlenstoffgehalt der Proben wurde durch IR-Spektroskopie nach Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom gemessen. Im Analyseautomaten LECO Typ CS-344 wird hierbei die Probe in einem keramischen Tiegel im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei entsteht CO und CO₂. Nach einer Reinigung der Gase wird mit Hilfe der IR-Spektroskopie der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Auch hier wird ein anlagenbedingter Messfehler vom Hersteller $\leq 1\%$ genannt.

3.2.5 DSC zur Bestimmung der Umwandlungsverhalten

Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen der porösen NiTi-Proben ist von großer Bedeutung zur späteren Interpretation der mechanischen Eigenschaften. Hierfür wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) verwendet.

DSC ist ein Verfahren zur Messung von abgegebener bzw. aufgenommener Wärmemenge einer Probe unter isothermen Bedingungen. Ein Tiegel mit dem zu messenden Probenmaterial und ein zweiter Tiegel ohne Inhalt als Referenz durchlaufen das gleiche Temperaturprogramm. Dabei kommt es infolge der Wärmekapazität der Probe in Verbindung mit exothermen oder endothermen Prozessen zu Temperaturänderungen ΔT im Vergleich zum leeren Tiegel (T_{Ref}), da thermische Energie in den oder aus dem entsprechenden Prozess fließt. Im Gegensatz zur älteren Differential-Thermoanalyse (DTA) wird bei der DSC diese Temperaturdifferenz nicht direkt als Messsignal verwendet, sondern auf den Wärmestrom als Messgröße geschlossen. Es wird hierbei zwischen zwei Verfahren unterschieden: Beim Wärmestromprinzip wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmt und daraus der differentielle Wärmefluss berechnet. Beim Leistungskompensationsprinzip wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz zu Null geregelt und die dazu erforderliche elektrische Energie gemessen, die dem gesuchten Wärmefluss entspricht. Mit Hilfe eines Regelkreises kann die Proben temperatur isotherm gehalten oder mit einer vorprogrammierbaren Rate erhöht oder gesenkt werden.

An NiTi-Probenstücken von 10-50 mg wurden in einer Messzelle der Anlage TA Instruments (Typ 2920 MDSC), die mit dem Leistungskompensationsprinzip arbeitet, die Umwandlungstemperaturen von Austenit zu Martensit und umgekehrt bestimmt. Hierfür wurden standardmäßig die Proben mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min in einem Temperaturbereich von -150 bis +150°C in zwei Zyklen in Aluminium-Tiegeln erwärmt bzw. abgekühlt.

3 Experimenteller Teil

In Abbildung 3.15 ist ein charakteristischer Verlauf einer DSC-Messung einer porösen NiTi-Probe mit einem einstufigen Umwandlungsverhalten gezeigt. Die Abkürzungen aus Abbildung 3.15 zur Definition der Anfangs-, End- und Peaktemperaturen der Phasenumwandlungen entsprechen denen aus der Literatur:

M_S = Martensitstart-Temperatur, M_P = Martensitpeak-Temperatur, M_F = Martensitend-Temperatur (analoge Bezeichnungen für Austenit-Temperaturen).

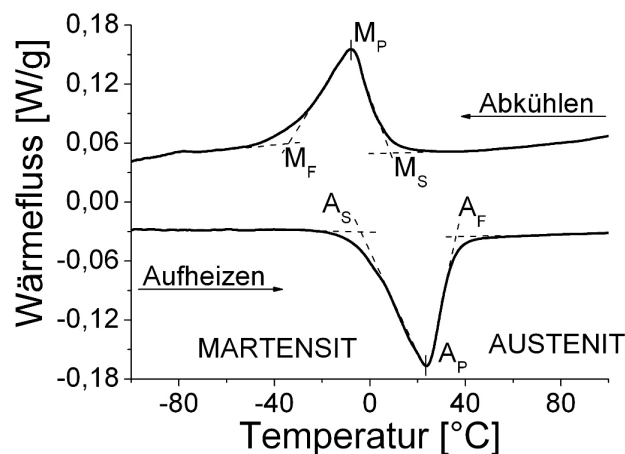


Abbildung 3.15: Typischer Verlauf einer DSC-Messung einer porösen NiTi-Probe mit einem einstufigen Umwandlungsverhalten.

3.2.6 Metallographische Präparation / Lichtmikroskopie

Zur rasterelektronenmikroskopischen und lichtmikroskopischen Untersuchung der porösen Strukturen der Proben, der Fremdphasen und deren Verteilung, der Beschichtungen und zur Schadensanalyse müssen die Proben entsprechend metallographisch präpariert werden.

Die Probenstücke wurden in einem Vakuumeinbetttopf (Fa. Buehler) bei Unterdruck (200 mbar) mit einem Einbettmittel auf Basis von Epoxidharz (Araldit, Fa. Ciba) infiltriert. Nach dem Aushärten des Harzes wurden die Proben in einem Probenhalter eingespannt und an einer Präparationsmaschine (Abramin, Fa. Struers) geschliffen. Hierfür wurde SiC-Schleifpapier (Fa. Buehler) mit unterschiedlichen Körnungen bis zu einer minimalen 4000er Körnung verwendet. Anschließend wurden die Proben auf einem Poliertuch (Trident, Fa. Buehler) unter Zugabe von Diamantsuspensionen (9 μm , 3 μm und 1 μm , jeweils 3 Minuten) poliert. Zum Schluss wurden die Proben mit einer Finalpolitur (SiO_2 -Suspension) behandelt. Entscheidend bei der Probenpräparation, insbesondere für die Porositätsanalyse, war, dass die Poren nicht durch Bruchstücke der NiTi-Matrix teilweise oder vollständig geschlossen werden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Proben wurden mit einem Revers-Metallmikroskop PMG3 (Fa. Olympus) mit einer hochauflösenden Videokamera ProgRes 3008 (Fa. Jenoptik GmbH) gemacht und anschließend mit dem Programm analySIS® ausgewertet.

3.2.7 Mikrostrukturuntersuchung: Rasterelektronenmikroskop (REM)

Mit Hilfe des REM in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenstrahlen-Spektroskopie (EDX) lassen sich polierte Probenoberflächen oder Bruchflächen hinsichtlich ihrer Topographie, Elementverteilung, Fremdphasen und Defekte wie Poren und Risse untersuchen. Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf einer Abrasterung der Objektoberfläche mit Hilfe eines gebündelten Elektronenstrahls. Der komplette Vorgang findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Der energiereiche Elektronenstrahl erzeugt nach dem Auftreffen auf die Probenoberfläche verschiedene Signalarten wie Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (backscattered electrons, BSE) und Röntgenfluoreszenz, die getrennt voneinander ausgewertet werden können und so verschiedene Informationen über die Beschaffenheit der Proben liefern.

Die Primärelektronen des Elektronenstrahls zeigen eine Wechselwirkung mit den Atomen der zu untersuchenden Probe und erzeugen dabei Sekundärelektronen (SE). Aufgrund ihrer niedrigen Energie stammen sie aus den obersten Atomlagen der Oberfläche und bilden somit die Topografie der Probe ab. Das Volumen, in dem Sekundärelektronen generiert werden, ist vergleichsweise klein, weshalb SE-Bilder eine sehr hohe Auflösung erlauben.

Rückstreuelektronen sind von der Probe gestreute Primärelektronen und haben eine typische Energie von einigen keV. Die Intensität des Signals ist primär von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängig. Schwere Elemente verursachen eine starke Rückstreuung, so dass entsprechende Bereiche hell erscheinen. Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen aufgrund der geringeren Rückstreuung vergleichsweise dunkler. Das BSE-Bild wird auch als Materialkontrastbild bezeichnet und ermöglicht Rückschlüsse bezüglich der Phasenverteilung an der Probenoberfläche.

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung kleiner Probenbereiche wird im REM die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt. Diese entsteht, wenn ein Elektron des Elektronenstrahls im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt. Diese Lücke wird sofort von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei. Die dadurch entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das Atom, also das Element. Mit Hilfe geeigneter Detektoren (Halbleiterdetektoren) können die Energien, deren Intensität charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente ist, aufgenommen werden, was direkte Rückschlüsse auf das Element ermöglicht. Die gängige Methode am REM ist die „Energiedispersive Röntgenstrahlen Analyse“ („Energy Dispersive X-Ray Analysis“ EDX) - dabei wird die Energie des Röntgenquants ausgewertet.

Um Aufladungen der Proben zu vermeiden, werden diese vor den Untersuchungen auf einen Probenhalter mit selbstklebendem Kohlenstoffpapier fixiert und die Probenoberfläche mit einem Kohlenstoffband zusätzlich mit diesem leitend verbunden. Auf die Probe wurde über Sputtern eine dünne Platinschicht aufgetragen. Die Untersuchungen der eingebetteten, gesinterten Proben und der Pulverschüttungen wurden am IEF-1 an einem REM der Fa. Zeiss, Typ Ultra55 mit einem Si(Li)-Detektor durchgeführt. Zusätzlich wurden die Proben mit Binderanteil - Grünlinge, teilentbinderte und entsalzte Proben - mit einem Tisch-REM (FEI Phenom, Vergrößerungsbereich bis 20.000fach, $U_a = \text{konst.} = 5 \text{ kV}$) untersucht.

3 Experimenteller Teil

3.2.8 Mikrostrukturuntersuchung: Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)

Zur Analyse von Ni-reichen Ausscheidungen in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt des Ausgangspulvers und von Wärmebehandlungen der gesinterten porösen Proben wurden Transmissions-Elektronen-Mikroskopische Aufnahmen vorgenommen. Im Speziellen wurde hierbei die genaue Identifikation der Ni-reichen Ni_4Ti_3 -Phase und deren Ausscheidungsform, Größe, und Verteilung im Gefüge untersucht. Diese Ergebnisse sind für die Interpretation der mechanischen Eigenschaften von großer Bedeutung.

Beim TEM durchstrahlt im Gegensatz zum REM der Elektronenstrahl das zu untersuchende Objekt. Die Proben müssen zu diesem Zweck sehr dünn präpariert werden. Die maximal zulässige Dicke des Objekts ist abhängig von der Ordnungszahl der Atome, aus denen die Probe besteht, der Höhe der Beschleunigungsspannung des verwendeten TEM und der gewünschten Auflösung. Je höher die Ordnungszahl und je geringer die Beschleunigungsspannung, desto dünner muss das Objekt sein. Durch eine Änderung der Projektivlinse kann anstatt des Zwischenbilds auch die Brennebene der Objektivlinse vergrößert werden. Dadurch wird das Elektronenbeugungsbild dargestellt, mit dessen Hilfe sich die Kristallstruktur des Objekts bestimmen lässt.

Mit Hilfe eines fokussierten Gallium-Ionenstrahls werden aus der Matrix der porösen NiTi-Proben dünne Lamellen herausgeschnitten (Focused Ion Beam, FIB). Diese werden auf einen Probenhalter transferiert und so weit ausgedünnt, bis sie elektronentransparent sind. Die FIB-Lamellen wurden mit einem TEM der Fa. Phillips Typ CM20 und einem Tecnai F20 der Fa. FEI mit Beschleunigungsspannungen von 200 kV untersucht. Die verwendeten TEM-Geräte können sowohl im Abbildungs- als auch Beugungsmodus betrieben werden. Im Beugungsmodus können mit Hilfe von SAD (selected area electron diffraction) die Kristallstruktur bestimmt und die Gefügebestandteile identifiziert werden. Es ist im Fall für Ni-reiches NiTi bekannt, dass die R-Phase detektierbar ist über zusätzliche Beugungspunkte an $1/3\langle 110 \rangle_{\text{B}_2}$ Positionen im $\langle 111 \rangle_{\text{B}_2}$ SAD-Beugungsbild [Kha02]. Die kohärenten Ni_4Ti_3 Phasen ergeben zusätzliche Beugungspunkte in $1/7 \langle 123 \rangle_{\text{B}_2}$ Positionen [Kha02].

3.2.9 Oberflächenanalyse: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine oberflächenempfindliche (0,5-2 nm), zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung der Elemente und der chemischen Bindungen an der Oberfläche von Festkörpern und Pulvern.

Ein Röntgenstrahl bekannter, diskreter Energie trifft auf die Festkörperoberfläche und wechselwirkt mit den Atomen der Proben. Ein Teil der Röntgenquanten verursacht eine Ionisation der Atome an der Probenoberfläche. Die dabei erzeugten Photo-Elektronen besitzen eine kinetische Energie, die der Differenz zwischen Anregungs- und Bindungsenergie des Elektrons entspricht. Die Bindungsenergien der Elektronen sind elementspezifisch. Daher können aus dem Energiespektrum der Photoelektronen die vorhandenen chemischen Elemente identifiziert werden. Befinden sich die angeregten Atome in einer chemischen Bindung, kommt es zu leichten Modifikationen der Bindungsenergien und somit sind neben Informationen über vorhandene Elemente zusätzlich Aussagen über die chemischen Bindungsverhältnisse möglich. Die Oberflächenselektivität resultiert aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen, die

diese ohne Energieverlust zurücklegen können und beträgt im spektroskopisch erfassbaren Bereich zwischen 0,5 und 2 nm. Prinzipiell können alle Elemente nachgewiesen werden, lediglich H und He sind auf Grund des sehr kleinen Wirkungsquerschnittes für die Ionisation (bei der verwendeten Anregungsenergie) praktisch nicht nachweisbar. Die Nachweisgrenzen liegen bei ca. 0,3 at%. Die Quantifizierung erfolgt mit Hilfe empirisch bestimmter relativer Empfindlichkeitsfaktoren.

Die XPS-Analysen dieser Arbeit wurden mit einem Gerät XPS 5600 der Fa. Physical Electronics (USA) mit einer dualen Mg/Al-Röntgenröhre am ZCH des FZJ durchgeführt.

3.2.10 Oberflächenanalyse: Sekundärionen-Massenspektroskopie

Die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) ist eine oberflächensensitive Methode zur Tiefenprofil- und Mikrobereichsanalyse an Schichtsystemen und Bulkmaterialien von Festkörperproben. Mit Hilfe eines Ionenstrahls wird Probenmaterial zerstäubt. Ein Teil des zerstäubten Materials besteht aus positiven oder negativen Ionen. Diese Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis getrennt und ermöglichen so die Identifizierung aller vorliegenden chemischen Elemente. Durch einen sehr fein fokussierten, gepulsten Ionenstrahl zur Analyse können laterale Elementverteilungen ermittelt werden. Das laterale Auflösungsvermögen liegt typischer Weise im Bereich 0,1 bis 3 μm . Durch Verwendung einer zweiten Ionenquelle, deren Funktion nur darin besteht, in der Wartezeit Probenmaterial abzutragen, besteht zusätzlich die Möglichkeit einer Tiefenprofilanalyse. Diese ermöglicht die Bestimmung von in die Tiefe gehenden Konzentrationsgradienten, da durch den Abtrag von Probenmaterial der zeitliche Verlauf einer Messung der Tiefenverteilung (Tiefenauflösungsvermögen einige nm) zugeordnet werden kann.

Für die Bulk- und Spurenelementanalyse wird die SIMS-Analyse wegen ihrer allgemein niedrigen Nachweisgrenzen im ppb-Bereich eingesetzt. Die Quantifizierung der Elementkonzentrationen erfolgt über Standards mit bekannter Konzentration der relevanten Elemente. Die Nachweisgrenzen reichen von ppm bis ppb, wobei gleichzeitig eine Tiefenzuordnung auf wenige nm genau möglich ist.

Die SIMS-Messungen in dieser Arbeit wurden an einem Flugzeit-Massenspektrometer TOF-SIMS der Fa. ION-TOF mit Cs und EI (O_2 , Xe, Ar)-Sputterquelle am ZCH des FZJ durchgeführt.

3.3 Mechanische Charakterisierung

Die mechanischen Eigenschaften poröser Werkstoffe für Implantate und Dämpfungsanwendungen werden bevorzugt im Druckversuch ermittelt. In den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen wurde der Einfluss der Porengröße, Porenform und Gesamtporosität, ebenso wie der Einfluss des Ni-Gehalts der NiTi-Matrix auf die mechanischen Eigenschaften des porösen NiTi untersucht. Zusätzlich wurden als Referenz Versuche an den porösen Titan- und Ti-6Al-4V-Proben vergleichend durchgeführt. Unterschiedliche Versuchsparameter wurden verwendet, die im Folgenden näher beschrieben sind. Alle Versuche richteten sich nach der DIN Norm 50106 (Prüfung metallischer Werkstoffe, Druckversuch).

3 Experimenteller Teil

Die Universalprüfmaschine Instron-8801 (100 kN Kraftmessdose) mit Klimakammer (-70 bis 350°C), die für die Versuche verwendet wurde, ist in Abbildung 3.16a gezeigt. Insbesondere wurde darauf geachtet, dass die Probentemperatur möglichst definiert eingestellt werden konnte. Abbildung 3.16b zeigt den Versuchsaufbau zur Messung der Probentemperatur unmittelbar im Probenbereich (weißes Kabel = Thermoelement) mit gleichzeitiger Darstellung des externen Wegaufnehmers.

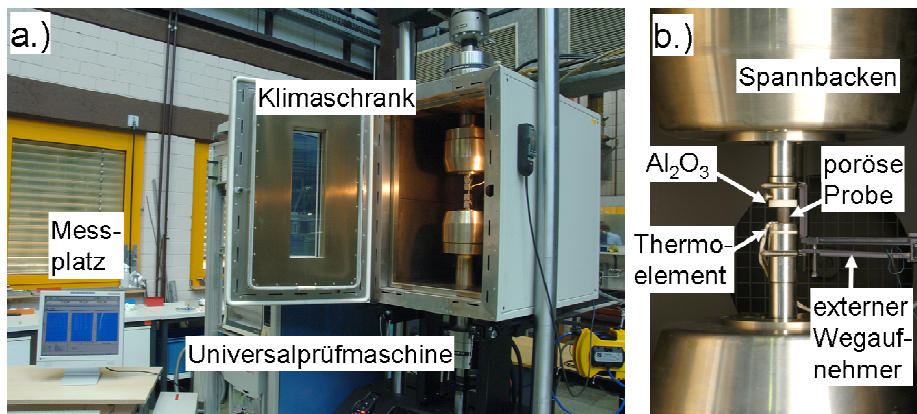


Abbildung 3.16: Universalprüfmaschine Instron-8801 mit Klimakammer. a.) Übersichtsaufnahme. b.) Detailansicht des Stauchungsbereichs.

3.3.1 Weggeregelte statische Druckversuche

Statische Druckversuche wurden an den Proben durchgeführt, um die Kennwerte σ_{25} (Plateauspannung bei 25% Stauchung), σ_{50} (Spannung bei einer Stauchung der Probe um 50%), den E-Modul und die absorbierte Energie der Proben zu ermitteln. Die Versuche wurden alle bei einer konstanten Temperatur von 37°C durchgeführt, um die Bedingungen im menschlichen Körper anzunähern. Im Folgenden ist schematisch an einer Stauchungskurve die Ermittlung der Kennwerte und deren Nomenklatur für die weitere Arbeit gezeigt.

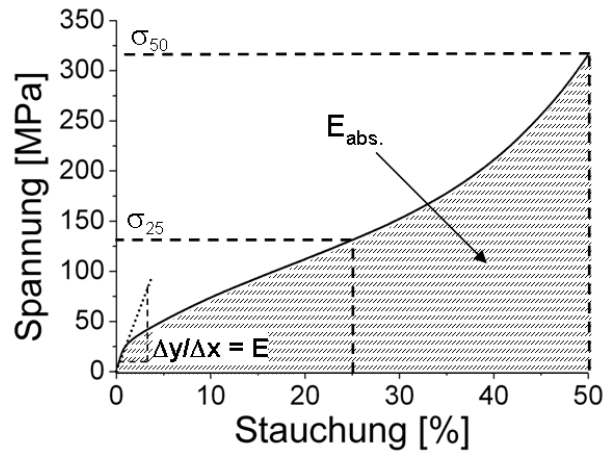


Abbildung 3.17: Typischer statischer Druckversuch mit Darstellung der ermittelten Kenngrößen.

Der E-Modul des Materials ist insbesondere im Hinblick auf die Eignung als Knochenersatzmaterial wichtig. Er wurde zum einen wie in Abbildung 3.17 gezeigt im Anfangsbereich der Kurve ermittelt. Zusätzlich wurden an Entlastungsästen der zyklisch belasteten Proben (vgl. Kapitel 3.3.2) die Werte verifiziert. Die benötigten Spannungen zur Stauchung der Proben um 25% und 50% wurden ermittelt als σ_{25} und σ_{50} . Gleichzeitig wurde mit Hilfe des Integrals über die Spannungs-Stauchungskurve die absorbierte Energie sowohl in Abhängigkeit der Stauchung als auch der Spannung nach Gleichung (3.8) errechnet.

$$E_{abs.}(x) = \int_0^x \sigma(x) dx \quad (3.8)$$

Die Effizienz der absorbierten Energie (A_E) in [%] kann ebenfalls durch die statischen Druckversuche stauchungsabhängig ermittelt werden gemäß:

$$A_E(x) = \frac{E_{abs.}(x)}{\sigma(x) \cdot x} \cdot 100 \quad (3.9).$$

Die Begriffe der absorbierten Energie wurden bereits im Kapitel 2.3.2 erläutert. Die Effizienz ist ein Maß dafür, in wie weit das poröse Metall ideale Energieabsorption annähert, die einer Energieeffizienz A_E von 100% entspricht.

3 Experimenteller Teil

3.3.2 Weggeregelte zyklische Druckversuche

In weggeregelten Druckversuchen wurden die Formgedächtniseigenschaften 1WE und Pseudoelastizität untersucht. Im Speziellen ist in dieser Arbeit die Pseudoelastizität der porösen NiTi-Proben von Bedeutung, da diese ein wichtiges Bewertungskriterium für den potentiellen Einsatz des Materials als Dämpfungs-, Energieabsorptions- bzw. Knochenersatzmaterial ist.

I Messungen zum 1-Wege-Effekt: Zur Ermittlung der 1-Wege-Eigenschaften wurde ein zweistufiges Versuchsprogramm durchgeführt. Dieses ist in Abbildung 3.18 schematisch dargestellt. Die Probe wurde zunächst (Abbildung 3.18, Zyklus 1, I) mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min weggeregelt bei einer Temperatur $< M_F$ bis zu einer definierten Stauchung belastet und wieder entlastet. Die Temperatur wurde während dieses Zyklus konstant bei 37°C gehalten und die Spannung als Abhängige des Wegs aufgezeichnet. Nach der Entlastung wurde die Probe aus der Klimakammer ausgebaut und unmittelbar im kalten Zustand auf ihre Länge mit Hilfe einer Mikrometerschraube vermessen. Die Probe wurde im Anschluss (Abbildung 3.18, Zyklus 1, II) auf einer Heizplatte auf eine Temperatur $> A_F$ (ca. 100°C) erhitzt. Nach einer erneuten Abkühlung wurde die neue Probenlänge mit Hilfe der Mikrometerschraube ermittelt und die Probe wieder in die Klimakammer eingebaut. Nach einer Haltezeit von ca. 20 min wurde bei einer Temperatur $< M_F$ der zweite Zyklus analog zum ersten gestartet. Die Ermittlung der Probenlänge nach dem ersten sowie vor und nach jedem weiteren Zyklus ist wichtig, um die Startpunkte der jeweiligen neuen Messungen zu setzen.

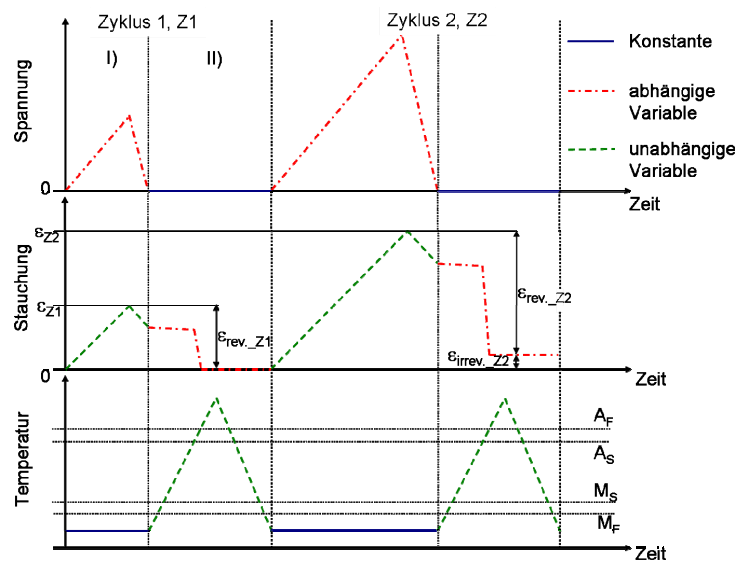


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms zur Ermittlung des 1WE.

Durch die aufgezeichneten Spannungs-Stauchungskurven bei Temperaturen $< M_F$ und die ermittelten Länge vor dem nächsten Zyklus kann der 1WE quantitativ in Abhängigkeit der

Gesamtstauchung dargestellt werden. Abbildung 3.19 zeigt in diesem Zusammenhang die wichtigen Kenngrößen des 1WE. Nach einer Gesamtstauchung $\varepsilon_{\text{ges.}}$ mit der maximalen Stauchung $\varepsilon_{\text{max.}}$ kommt es bei der Entlastung zunächst zu einem elastischen Formrückgang $\varepsilon_{\text{entl.}}$. Durch ein Erhitzen über die Phasenumwandlungstemperatur kommt es zur Rückverformung in Folge des 1WE $\varepsilon_{1\text{WE.}}$. Bezogen auf die Gesamtstauchung ist der Anteil der reversiblen Stauchung $\varepsilon_{\text{rev.}}$ somit die Summe aus $\varepsilon_{1\text{WE}}$ und $\varepsilon_{\text{entl.}}$. Die nach der Phasenumwandlung verbleibende Verformung entspricht der plastischen Verformung des Materials $\varepsilon_{\text{pl.}} = \varepsilon_{\text{irrev.}}$. Es wurde untersucht, ob die Porosität einen Einfluss auf den 1WE der Proben hat.

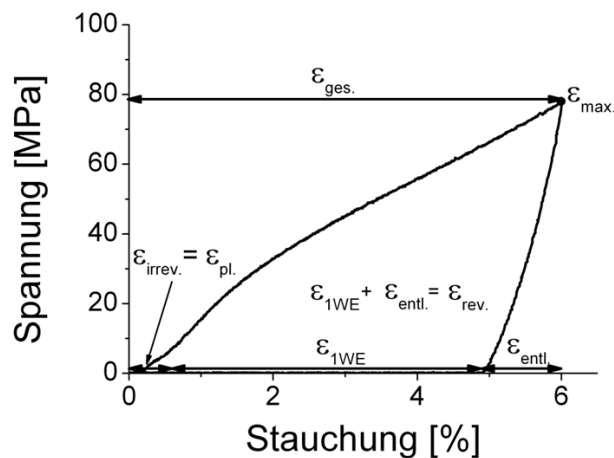


Abbildung 3.19: Darstellung zur quantitativen Ermittlung von Kenngrößen des 1WE.

II Messungen zur Pseudoelastizität: Zur detaillierten Untersuchung der Pseudoelastizität wurde ein zyklisches, weggeregeltes Belastungsprogramm mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bei einer konstanten Temperaturen von 37°C gewählt. Durch die Entlastungen der Proben nach definierten Stauchungen können Aussagen über die Pseudoelastizität und die dissipierten Energien getroffen werden. Zusätzlich wurden definierte interne Hysterese-Schleifen (ohne vollständige Entlastungen der Probe) durchgeführt. Der weggeregelte Stauchungsverlauf der porösen Proben wurde dafür wie folgt gewählt:

0%, 1%, 0%, 2%, 1%, 2%, 0%, 3%, 2%, 3%, 1%, 3%, 0%, 4%, 3%, 4%,...

Diese Versuchsführung wurde wie in Abbildung 3.20a gezeigt bis 10% gefahren. Ab einer Stauchung des Materials von 10% wurden die Proben nach jedem Zyklus immer vollständig entlastet (Abbildung 3.20b):

...10%, 1%, 10%, 0%, 12%, 0%, 14%, 0%, 16%, 0%, 20%, 0%, 25%, 0%, 30%, 0%, 35%, 0%,
40%, 0%, 45%, 0%, 50%, 0%

3 Experimenteller Teil

Durch diesen Versuchsablauf konnten auch bei hohen Stauchungen Aussagen über die reversiblen Formänderungen $\epsilon_{rev.}$ und somit die pseudoelastischen Eigenschaften des Materials getroffen werden.

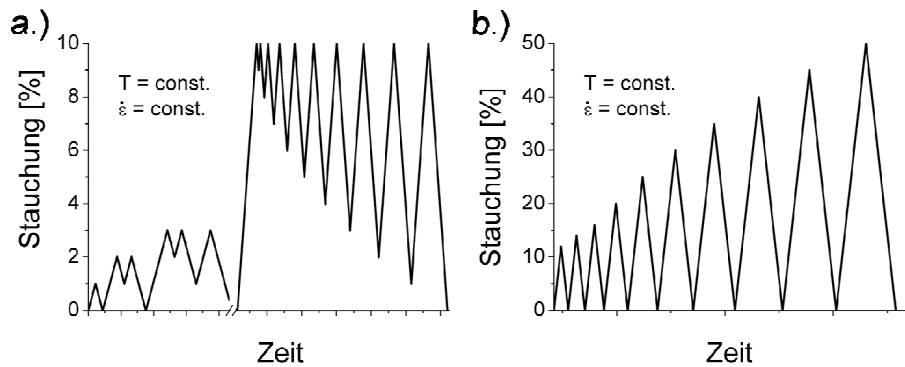


Abbildung 3.20: Versuchsablauf zur Ermittlung der Pseudoelastizität und zur Messung der internen Hysterese-Schleifen.

Zusätzlich konnten die dissipierte ($E_{diss.}$) und die elastisch absorbierte Energie ($E_{el.abs.}$) ermittelt werden und somit die spezifische Dämpfungskapazität ψ (vgl. Abbildung 3.21a)

$$\psi = \frac{2 \cdot E_{diss.}}{E_{el.abs.}} \quad (3.10)$$

in Abhängigkeit der Gesamtstauchung und der Zyklenzahl berechnet werden.

Bei höheren Stauchungen (vgl. Abbildung 3.21b) wird der Anteil der irreversiblen, plastischen Verformung ($\epsilon_{irrev.}$) größer. Die auf die Pseudoelastizität zurückzuführende reversible Verformung ($\epsilon_{rev.}$) kann durch diese Versuchsführung einfach in Abhängigkeit der Gesamtstauchung ermittelt und dargestellt werden. Gleichzeitig ist immer die absorbierte Energie bis zum Erreichen einer definierten Stauchung quantifizierbar.

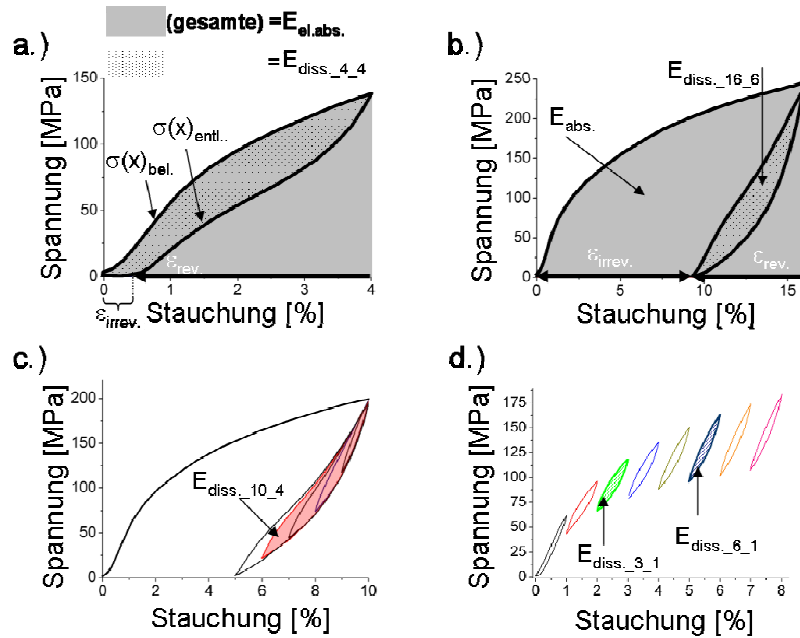


Abbildung 3.21: Darstellung der dissipierten und elastisch absorbierten Energien in Abhängigkeit der Vorstauchungen und der Hysteresegröße am Beispiel unterschiedlicher Messkurven. a.) 4%-Stauchung mit Hysteresis ohne interne Zyklen. b.) 16%-Stauchung mit vollständiger Entlastung und anschließender Belastung der Probe. c.) 10%-Stauchung mit zyklischer Entlastung zur Aufzeichnung der internen Hysteresen. d.) 1%-Hysteresen nach unterschiedlichen Vorstauchungen der Probe.

Durch die internen Hystereseschleifen kann die dissipierte Energie in Abhängigkeit der Hysteresegröße bei unterschiedlichen, konstanten Vorstauchungen ermittelt werden (vgl. Abbildung 3.21c). Abbildung 3.21c zeigt rot hinterlegt beispielhaft die dissipierte Energie nach einer 10%igen Vorstauchung in einem 4% Zyklus ($E_{diss_10_4}$). Genauso lassen sich die dissipierten Energien bei gleichen Hysteresegrößen in Abhängigkeit der Vorstauchung ermitteln, wie in Abbildung 3.21d dargestellt für die 1%-Hysteresen bei unterschiedlichen Vorstauchungen ($E_{diss_1_1} \dots E_{diss_8_1}$). Hervorgehoben sind in Abbildung 3.21d die dissipierten Energien $E_{diss_3_1}$ (3% Vorstauchung, 1% interne Hysteresis) und $E_{diss_6_1}$ (6% Vorstauchung, 1% interne Hysteresis), deren dissipierte Energien sich analog zu allen anderen dargestellten Hystereseschleifen errechnen lassen nach

$$E_{diss.}(x) = \int_{x_1}^{x_2} \sigma(x)_{bel.} dx + \int_{x_2}^{x_1} \sigma(x)_{entl.} dx \quad (3.11).$$

3 Experimenteller Teil

3.3.3 Ermüdung der pseudoelastischen Eigenschaften

Um den Einfluss hoher Zyklenzahlen auf die pseudoelastischen Eigenschaften der porösen NiTi-Proben zu ermitteln, wurden Ermüdungsversuche an den MIM-NT2-Proben durchgeführt.

Zum einen wurden die Proben as-sintered bei einer konstanten Temperatur von 37°C in einem ersten Zyklus mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min um 4% gestaucht und wieder entlastet. Nach dem ersten langsamen Zyklus wurden die Proben ca. 60h mit einer Frequenz von 1 Hz (43 mm/min) bis 4% Stauchung zyklisiert. Bei einer Zyklenzahl > 200.000 wurde der Versuch abgebrochen. Der Versuchsablauf ist schematisch in Abbildung 3.22 dargestellt. Der reversible Formrückgang $\varepsilon_{rev.}$, die Maximalspannung zur Stauchung der Probe um 4%, die dissipierte Energie und die spezifische Dämpfungskapazität können durch diesen Versuch in Abhängigkeit der Zyklenzahl analysiert werden. Zusätzlich wurde versucht, das Ermüdungsverhalten der Pseudoelastizität positiv über folgende Faktoren zu beeinflussen:

- Nachverdichtung der Mikroporosität mit Hilfe des heißisostatischen Pressens
- Lösungsglühen der Proben bei 900°C, 1h mit einer anschließenden Wärmebehandlung bei 450°C, 1h

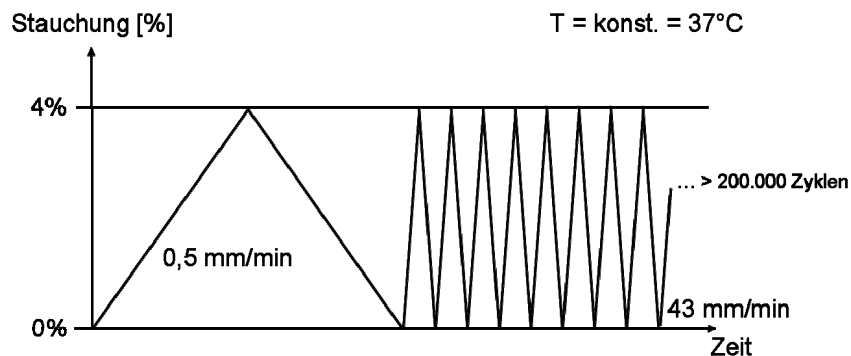


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der weggeregelten Ermüdungsversuche der Pseudoelastizität bei einer Stauchung um 4%.

In einem weiteren Versuch wurden die Proben zunächst mit 0,5 mm/min bei 37°C um 16% gestaucht und wieder vollständig entlastet. Danach wurde die Probe um 16% gestaucht und anschließend zwischen 16% und 12% Stauchung zyklisch mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 43 mm/min deformiert. Hierbei sollte der Einfluss der Vorverformung auf die Ermüdungseigenschaften der porösen NiTi-Proben untersucht werden. Der Versuch wurde nach ca. 1000 Zyklen abgebrochen.

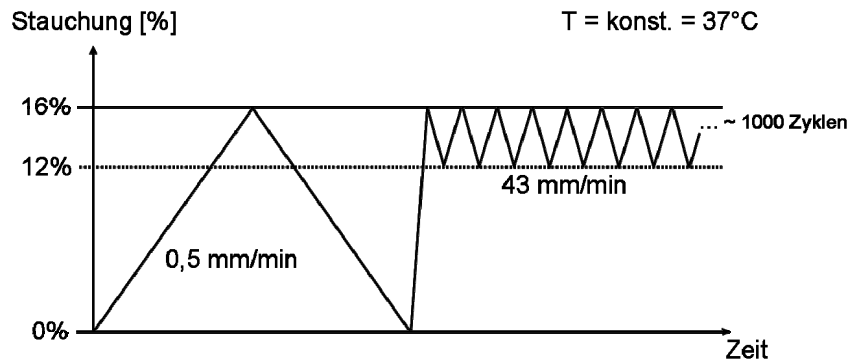


Abbildung 3.23: Darstellung der Ermüdungsversuche nach einer Vorstauchung von 16% und einer zyklischen Belastung um 4%.

3.3.4 Dynamische Belastungsversuche an porösem NiTi

Für die sichere Auslegung von Implantaten haben dynamische Versuche an Werkstoffen für biomedizinische Anwendungen eine große Bedeutung. In der Literatur existieren diesbezüglich keine Daten für poröses NiTi. Zusätzlich gibt es keine Literaturzitate, in denen die mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Ermüdungseigenschaften, von porösem NiTi untersucht und in Zusammenhang mit Oberflächen- bzw. Wärmebehandlungen gebracht werden.

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, wurden 60% poröse NiTi-Proben (WP-NT5-d) für Druckschwellversuche hergestellt. Jeweils 8 drahterodierte, plan geschliffene zylinderförmige Proben ($\varnothing = 7 \text{ mm}$, $h = 8 \text{ mm}$) wurden unterschiedlich nachbehandelt. Ein Probensatz wurde direkt as-sintered untersucht. Der zweite Probensatz wurde bei 900°C für 1h lösungsgeglüht und bei 450°C für eine weitere Stunde ausgelagert. Der dritte Satz Proben wurde mit H_2O_2 und NaOH oberflächenbehandelt (vgl. Kapitel 3.4.1).

Aus den in Kapitel 3.3.1 beschriebenen statischen Druckversuchen wurden zunächst die $\sigma_{0,2}$ -Werte ermittelt, anhand derer die Kräfte für die dynamischen Belastungsversuche festgelegt wurden. Die Untersuchungen zur Ermüdungsfestigkeit wurden an der RWTH-Aachen, Institut für Werkstoffanwendungen im Maschinenbau (IWM), an einer Schenck Zug-Druckpulsar PHG N-Prüfmaschine durchgeführt. Die Prüfbedingungen wurden wie folgt gewählt:

- Kraft geregelter Druckschwellversuch mit $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0,1$
- Prüffrequenz 50 Hz
- Maximale Zyklenzahl ca. 4×10^6
- Belastungen der Proben mit 40, 60, 80 und 150% von $\sigma_{0,2}$
- Ermittlung der plastischen Stauchungen nach Ausbau der Proben

3 Experimenteller Teil

Die gewählten Kräfte und entsprechende Spannungen für die dynamischen Belastungsversuche sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12 : Gewählte Spannungen bzw. Kräfte für die Dauerfestigkeitsversuche an den 60% porösen NiTi-Proben unterschiedlicher Vorbehandlungen.

Proben	Belastung			
	$0,4 \cdot \sigma_{0,2}$	$0,6 \cdot \sigma_{0,2}$	$0,8 \cdot \sigma_{0,2}$	$1,5 \cdot \sigma_{0,2}$
WP-NT5-d as-sintered	10 MPa 385 N	15 MPa 577 N	20 MPa 770 N	37,5 MPa 1443 N
WP-NT5-d H ₂ O ₂ , NaOH	10 MPa 385 N	15 MPa 577 N	20 MPa 770 N	37,5 MPa 1443 N
WP-NT5-d 900°C, 1h, 450°C, 1h	15 MPa 577 N	22,5 MPa 866 N	30 MPa 1155 N	56,25 MPa 2165 N

Je Spannungshorizont wurden 2 Proben gemessen und die plastischen Stauchungen ermittelt. Zusätzlich wurden die Massen der Proben vor und nach den Versuchen bestimmt, um zu untersuchen, ob sich durch die zyklischen Belastung Bruchstücke an den Proben bilden.

3.4 Oberflächenbehandlungen und Zellkulturversuche

Zur Untersuchung der Biokompatibilität wurden unterschiedliche Einflussgrößen untersucht. Die Versuche zur Herstellung von Proben unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit der Pulverpartikelgröße wurden bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Die vom Verdüser gesichtete Partikelgrößenfraktion 25-45 µm wurde gewählt, um poröse Proben mit Platzhalter herzustellen. An diesen wurde der Einfluss der

- Gesamtporosität
- Oberflächenbehandlungen und
- ein Vergleich zu Referenzmaterialien (Ti-6Al-4V, porös und reines Titan, porös)

auf die Biokompatibilität und das Korrosionsverhalten untersucht. Die Proben sind in Tabelle 13 zusammengefasst und die Einflussgrößen, die direkt verglichen werden können, sind bei den entsprechenden Proben grau hinterlegt. Alle Proben hatten einen konstanten Durchmesser von $11,1 \pm 0,1$ mm und die Dicke wurde im Bereich 1,5 bis 2 mm eingestellt. Insgesamt wurden für Zellkulturversuche von jedem Probensatz ≥ 10 Proben verwendet. Mindestens 2 Proben je Parametersatz wurden auf ihr Korrosionsverhalten untersucht.

3 Experimenteller Teil

Tabelle 13: Proben zur Untersuchung der Biokompatibilität in Zellkulturversuchen und der Korrosionseigenschaften.

Probenname	Metallpulver	Ni-Gehalt Ausgangspulver [at.%]	Platzhalter	PH-Anteil [Vol.%] *	Oberflächenbehandlung
WP-NT5-b	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	30	e-polier
WP-NT5-c	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	50	e-polier
WP-NT5-e	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	70	e-polier
MIM-NT2	NiTi2	50,6	NaCl-355-500	50	e-polier
WP-NT5-d	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	60	as-sintered
WP-NT5-d	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	60	gekocht
WP-NT5-d	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	60	e-polier+gekocht
WP-NT5-d	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	60	passiviert
WP-NT5-d	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	60	H ₂ O ₂ , NaOH
WP-NT5-d	NiTi5	50,3	NaCl-355-500	60	TiN-ALD
WP-Ti-1	Ti	/	NaCl-355-500	50	as-sintered
WP-Ti-2	Ti	/	NaCl-355-500	60	as-sintered
WP-Ti64-1	Ti64	/	NaCl-355-500	50	as-sintered
WP-Ti64-2	Ti64	/	NaCl-355-500	60	as-sintered

3.4.1 Oberflächenbehandlungen der porösen NiTi-Proben

Am Probensatz WP-NT-5-d erfolgten fünf Oberflächenbehandlungen (zusätzlich zu den Proben as-sintered), die in Zellkultur- und Korrosionsversuchen verglichen wurden und im Folgenden beschrieben sind.

I as-sintered: Die Proben wurden direkt nach dem Ofenlauf in Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser unter Ultraschall gereinigt und weiter hinsichtlich ihrer biologischen Eigenschaften untersucht.

II Kochen in destilliertem Wasser: Die porösen NiTi-Proben wurden für eine halbe Stunde in destilliertem Wasser gekocht. Diese Methode wird in der Literatur häufig dazu verwendet, um durch die Oxidation des NiTi im Wasser einfach eine stabile, passivierende TiO₂-Schicht mit definierter Dicke aufzubringen. [Sha02, Sha02b].

III Elektrolytisch polieren + Kochen: Die Proben wurden in 30 Vol.% Perchlorsäure (70%ig) und 70 Vol.% Essigsäure (reinst) bei einer konstanten Spannung von 10V für 3 min elektrolytisch poliert, danach für 30 min in destilliertem Wasser gekocht. Durch das elektrolytische Polieren werden insbesondere bei schmelzmetallurgischen, spanend bearbeiteten Bauteilen inhomogene Oxidschichten homogenisiert und Rauheiten minimiert [Sha02, Sha02b]. Das unmittelbar anschließende Kochen der Proben fördert die Ausbildung einer homogenen, passivierenden TiO₂-Schicht.

IV Passivierung: Versuche zur selektiven Passivierung der porösen NiTi-Proben wurden von Projektpartnern des SFB 459 (Teilprojekt C3) durchgeführt. Die WP-NT5-d Proben wurden eine Stunde bei 600°C und einem Gasfluss von 3 l/min bei einem Taupunkt von -58°C oxidiert. Die Bedingungen entsprechen einem Sauerstoffpartialdruck < 1·10⁻³¹ bar, bei der gemäß des Ellingham-Diagramms (vgl. Abbildung 3.24) selektiv TiO₂ gebildet wird, jedoch noch kein NiO

3 Experimenteller Teil

entstehen kann. Das Ellingham-Diagramm aus Abbildung 3.24 zeigt die entscheidenden Reaktionen von Ti zu TiO_2 bzw. von Ni zu NiO .

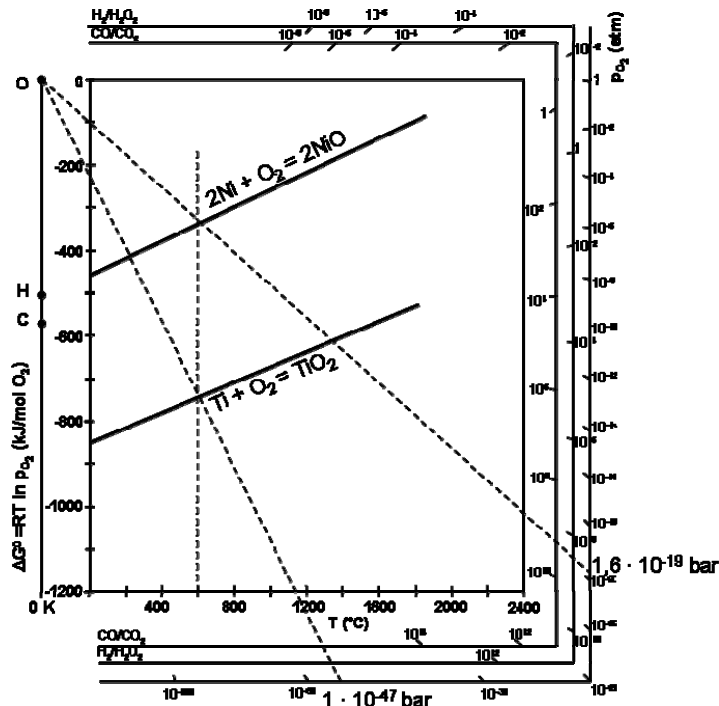


Abbildung 3.24: Auszug aus Ellingham-Diagramm mit den Reaktionen $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$ und $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$. Die gestrichelten Linien zeigen die Sauerstoffpartialdrücke, die nötig sind, um Ni bzw. Ti bei 600°C zu oxidieren.

Tabelle 14 verdeutlicht die Interpretation des Ellingham-Diagramms aus Abbildung 3.24. Bei dem eingestellten p_{O_2} von $< 1 \cdot 10^{-31}$ bar kann bei 600°C lediglich die Oxidation von Ti zu TiO_2 ablaufen, jedoch nicht die Oxidation des Ni zu NiO . Ni würde bei dieser Temperatur erst ab einem $p_{\text{O}_2} > 1 \cdot 10^{-19}$ bar oxidieren. Durch eine vergleichbare Versuchsführung wurde von den Projektpartnern des SFB 459 für dichtes NiTi die Biokompatibilität verbessert und die Ni-Freisetzung reduziert [Poh08].

Tabelle 14: Reaktionen gemäß Ellingham.

Reaktion	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	ΔG [kJ/mol]	K_c	p_{O_2} [log bar]
$\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$ (Rutil)	600	-786	$1 \cdot 10^{47}$	-47
$\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$	600	-321	$1,6 \cdot 10^{19}$	-19

V Kochen in H_2O_2 und NaOH: In aktuellen Veröffentlichungen werden poröse NiTi-Proben mit H_2O_2 und NaOH behandelt zur Ausbildung einer passivierenden Na_2TiO_3 -Schicht [Wu08, Wu08b]. Diese Methode ist laut Literatur nicht nur sehr effektiv zur Minimierung der Ni-Freisetzung aus porösem NiTi, sondern die gebildete Na_2TiO_3 -Schicht ist zusätzlich bioaktiv und kann somit z.B. die Apatitbildung während des Einwachsens des Knochens in das poröse Material fördern. Der theoretische Aufbau der sich bildenden Schicht auf dem porösen NiTi-Substrat ist schematisch in Abbildung 3.25 gezeigt [Wu08b].

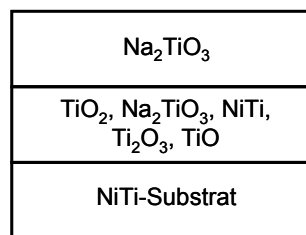


Abbildung 3.25: Darstellung der NiTi-Oberfläche nach der Behandlung mit H_2O_2 und NaOH [Wu08b].

Die 60% porösen NiTi-Proben wurden hierfür analog zur Literatur wie folgt behandelt:

- Kochen der Proben für 2h in 80°C heißem H_2O_2 (30%)
- Reinigung der Proben im Ultraschallbad in Ethanol und dest. Wasser für jeweils 15 min
- Direkt folgend Kochen der Proben in 2 M NaOH für 24h (60°C)
- Erneute Reinigung der Proben im Ultraschallbad in Ethanol und dest. Wasser für jeweils 15 min

VI CVD/ALD: Mit einer CVD-Anlage der Fa. VON ARDENNE Anlagentechnik GmbH, Dresden (Typ LS 400 C) wurde auf den porösen NiTi-Proben (WP-NT5-d) eine TiN-Schicht abgeschieden. Diese soll die Korrosionseigenschaften und die Biokompatibilität des porösen NiTi verbessern, wie es für dichtes NiTi bereits aus der Literatur bekannt ist [Lem07].

Zur Abscheidung des TiN wurde der Atomic Layer Deposition (ALD) Prozess verwendet, der schematisch in Abbildung 3.26 dargestellt ist. Der Vorteil der ALD-Methode im Vergleich zum konventionellen CVD-Prozess ist die gepulste Zuführung der beiden hochreaktiven Precursoren in die Reaktorkammer, so dass diese durch zwischengeschaltete Spülschritte getrennt voneinander mit der Substratoberfläche reagieren können. Hieraus ergeben sich folgende Vorteile für das Verfahren [Mau08]:

- Selbstlimitierender Prozess, wodurch eine Überdosierung des Precursors unkritisch ist.
- Homogenität wird durch Absättigung der Oberfläche bestimmt.
- Schichtdicke wird durch Anzahl der Prozesszyklen bestimmt.

3 Experimenteller Teil

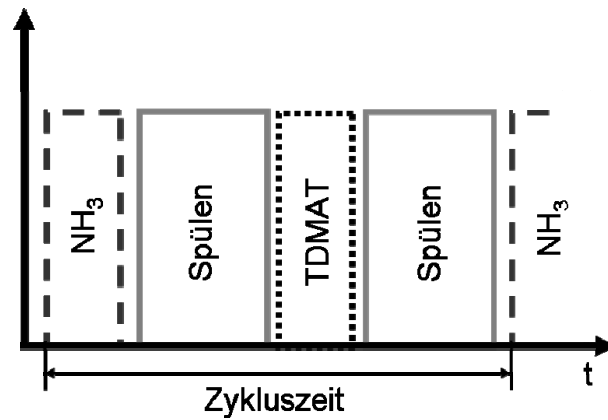


Abbildung 3.26: Schemaskizze zum Ablauf des ALD-Prozesses (nach [Mau08]).

Als Precursoren für die Abscheidung von TiN wurden Ammoniak (NH_3) und der metallorganische Precursor Tetrakis-dimethylamino Titan (TDMAT, $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$) verwendet. Die Teilreaktionen zur Abscheidung der TiN-Lagen sind in Abbildung 3.27 dargestellt.

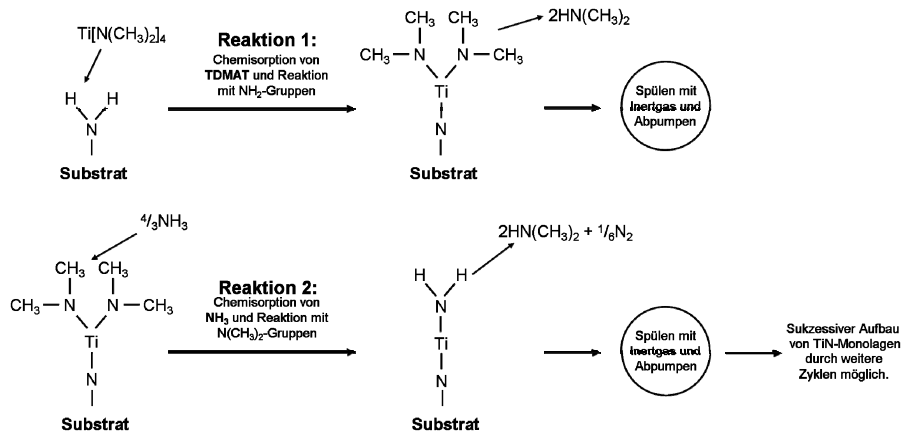


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung der Reaktionen während der TiN Beschichtung mit Hilfe von ALD (nach [Mau08]).

Nach Vorversuchen an porösem NiTi und porösem Titan wurden die Parameter für 15 Proben festgelegt. Es stellte sich heraus, dass mit den verwendeten Parametern augenscheinlich eine inhomogene Schichtbildung in die Tiefe der Probe erfolgte. Aus diesem Grund wurden zwei Beschichtungsläufe durchgeführt und die Proben dabei nach dem ersten Lauf manuell umgedreht (\rightarrow Vorder-/Rückseite). Die verwendeten ALD-Parameter sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: ALD-Parameter zur Beschichtung der porösen NiTi-Proben mit TiN.

	ALD-Lauf 1 (Vorderseite)	ALD-Lauf 2 (Rückseite)
Zykluszahl	100	50
Precursorflusszeit	2 s TDMAT 2 s NH ₃	5 s TDMAT 5 s NH ₃
Spülzeit	5 s	5 s
Substrattemperatur	360°C	360°C
Arbeitsdruck	100 Pa	100 Pa

Die Substrattemperatur (360°C) ist für den Prozess sehr hoch gewählt, da in Vorversuchen bei geringeren Temperaturen keine Abscheidung von TiN auf den NiTi-Proben nachzuweisen war. Zusätzlich wurden wegen der gleichen Problematik höhere Precursorflusszeiten eingestellt.

3.4.2 Zellkulturversuche

Mit Hilfe von Zellkulturversuchen können erste Aussagen zur Biokompatibilität der NiTi-Proben in Abhängigkeit der Oberflächenrauheit, der Porosität (Gesamtporosität, Porengröße, Porenvolumen), des Ni-Gehalts und der Oberflächenbehandlungen getroffen werden. Als Referenzmaterialien zum porösen NiTi dienten poröse Ti- und Ti-6Al-4V-Proben, die in der Orthopädie als Implantatmaterialien etabliert sind.

Als wesentliche Beurteilungskriterien dienten hierbei nach Besiedlung der unterschiedlichen Probenoberflächen unter körperähnlichen Umgebungsbedingungen die Adhäsion, die Vermehrung oder das Absterben und das Einwachsen der verwendeten Zellen. In der Arbeit wurden die Pulverschüttungen, die Proben unterschiedlicher Porosität und unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen mit humanen mesenchymalen Stammzellen besiedelt. Diese können sowohl zu knochenbildenden Zellen (Osteoblasten) als auch zu Fettzellen (Adipozyten) oder Bindegewebszellen (Fibroblasten) differenzieren.

Die Zellkulturversuche wurden von Projektpartnern (Teilprojekt C6) des SFB 459 in der Chirurgischen Forschung, Universitätskliniken Bergmannsheil der Ruhr-Universität Bochum, nach den in der DIN Norm EN ISO 10993 (Biologische Beurteilung von Medizinprodukten, Teil 1: Beurteilung und Prüfung und Teil 5: Prüfung auf *in vitro*-Zytotoxizität) festgelegten Standards durchgeführt. Es wurden jeweils ≥ 10 Proben aus der gleichen Charge untersucht. Vor den Zellkulturversuchen wurden die Proben sterilisiert. Dies erfolgte durch Autoklavieren. Hierbei wurden die Proben in gesättigtem Wasserdampf bei $T = 121^\circ\text{C}$ im Überdruck ausgelagert, wodurch Keime und Bakterien abgetötet wurden. Alle Arbeiten an den Proben wurden an einer Sterilbank durchgeführt. Nach der Sterilisierung der Proben wurden diese in Kavitäten einer Zellkulturplatte gelegt und die Zellsuspension, bestehend aus den hMSCs und einem Zellkulturmedium, wurde mit Hilfe einer Pipette aufgetragen. Die Zellkulturplatten mit den Proben wurden anschließend in einem Brutschrank bei $T = 37^\circ\text{C}$, 95% Luftfeuchtigkeit und 5% CO₂ für 48h und 8 Tage inkubiert. Zur Untersuchung der Viabilität wurden die Zellen nach der Inkubationszeit mit Hilfe von Fluoreszenzfarbstoffen eingefärbt. Im Fluoreszenzmikroskop können somit nach einer Anregung des Farbstoffs durch Licht der Wellenlänge von $\lambda = 494 \text{ nm}$ die lebenden Zellen eindeutig von den abgestorbenen Zellen unterschieden werden. Die vitalen

3 Experimenteller Teil

Zellen erscheinen bei diesen Untersuchungen durch den Farbstoff Calcein-AM grün, die avitalen Zellen sind rot eingefärbt (Farbstoff = Prodiimid). Für die quantitative Analyse der Viabilität wurden die nach der Färbung erhaltenen Fluoreszenzaufnahmen mit Hilfe des Programms Cell P (Fa. Olympus) ausgewertet. Die Differenzierung zwischen besiedelter und zellfreier Oberfläche erfolgte anhand verschiedener, zuvor definierter Grauwertbereiche. Nach der Fluoreszenzmikroskopie der porösen Oberflächen wurden Proben zusätzlich mechanisch gebrochen und das Einwachsverhalten der hMSCs in die porösen Strukturen mittels Fluoreszenzmikroskopie und REM sichtbar gemacht und analysiert.

An den Zellkulturüberständen wurde mit Hilfe von Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) die Ni-Freisetzung der Proben untersucht.

3.4.3 Ni-Freisetzung - Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Ni-Freisetzung aus den NiTi-Proben in das Nährmedium wurde im Hygieneinstitut der Ruhr-Universität Bochum von Dr. Wittsiepe mit Hilfe der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Bei der Atomabsorption wird die Strahlung einer elementspezifischen Spektrallichtquelle durch die in Atome dissoziierte Probe geleitet und die durch die absorbierenden Atome hervorgerufene Schwächung der Strahlung gemessen. Entscheidend ist dabei, dass die Strahlung der Lichtquelle mit einer bestimmten Frequenz moduliert wird und der dem Empfänger nachgeschaltete Verstärker auf die gleiche Modulationsfrequenz abgestimmt ist. Dadurch ist die AAS in der Lage, eindeutig zwischen der elementspezifischen Strahlung des interessierenden Elements und unspezifischer Strahlung aus der Probenmatrix zu unterscheiden. Die verbreitetsten Methoden der AAS sind die Flammen- und Graphitrohrtechnik. Vorteilhaft gegenüber der Flammtechnik ist bei der verwendeten Graphitrohr-AAS, dass die Probe quantitativ in den Strahlengang gebracht werden kann und dort auch länger verbleibt. Weiter können oft störende Matrixbestandteile durch unterschiedliche Verdampfungstemperaturen abgetrennt werden. Die Nachweisgrenzen sind daher bis zu drei Zehnerpotenzen besser als bei der Flammentchnik. Im Fall von Nickel ist die Nachweisgrenze des verwendeten Graphitrohr-AAS 4 µg/l.

Die Nickelfreisetzung aus den porösen NiTi-Proben erfolgte durch die Analyse des Zellkulturmediums, in dem zuvor die Proben bei 37°C, pH 7,4 inkubiert wurden. Die Inkubation erfolgte für 24h, 48h und 8d. Um eine Aussage über den Verlauf der Ni-Freisetzung über die Zeit treffen zu können, wurden die Proben nach den genannten Zeiten in neue Zellkulturschalen mit frischem Nährmedium umgesetzt.

3.4.4 Korrosion

Versuche zur Korrosion von porösem NiTi sind von großer Bedeutung für die potentielle Anwendung des Materials als Implantatwerkstoff. Die Versuche wurden von Projektpartnern des SFB 459 (Teilprojekt A5) in Bochum durchgeführt. Ziel der Versuche war es, den Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen auf das Durchbruchpotential E_D zu ermitteln und diese Werte mit den Ergebnissen aus den Zellkulturversuchen und der Ni-Freisetzung zu vergleichen.

3 Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in Anlehnung an die Norm EN ISO 10271:200 durchgeführt (Dentale metallische Werkstoffe, Korrosionsprüfverfahren). Zunächst wurden die Proben mit C-Leitkleber (LeitC) kontaktiert, dann eine Potentialrampe vom Ruhepotential aus in positive Richtung bis 2 V mit 1 mV/s gefahren. Der Versuchsaufbau ist ein 3-Elektrodensystem (Arbeitselektrode: Probe, Referenzelektrode: Ag/AgCl 3 M KCl, Gegenelektrode: Pt) in einer 0,9%igen NaCl-Lösung, pH 7,4 bei 23° C. Es wurde versucht, die von der Lösung benetzte Oberfläche der Probe konstant zu halten. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.28 dargestellt.

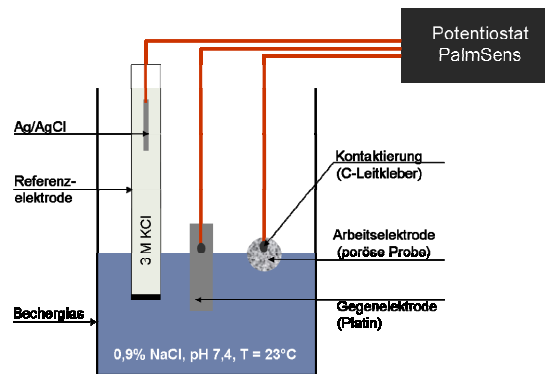


Abbildung 3.28: Schemaskizze der Korrosionsmessungen.

Als wichtigste Kenngröße für das Korrosionsverhalten der porösen Proben wurde aus den Messungen die Durchbruchsspannung E_D ermittelt (vgl. Abbildung 3.29a). Für Spannungen $< E_D$ wurde zusätzlich der Passivstrom gemessen, der bei Erreichen von E_D den Maximalwert I_D annahm. Zur besseren Darstellung des Passivstromanstiegs bis E_D erfolgte ein logarithmischer Auftrag (Abbildung 3.29b). Da I_D jedoch abhängig von der spezifischen Oberfläche der Probe ist, die nur bedingt gemessen werden kann, ist ein Vergleich von I_D zwischen den unterschiedlich porösen Proben nur qualitativ möglich.

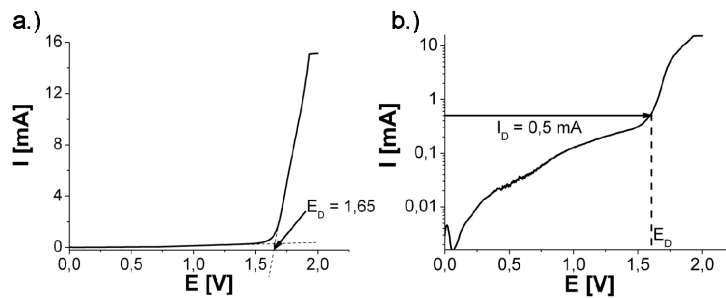


Abbildung 3.29: Typische Korrosionsmessung mit Bestimmung der a.) Durchbruchsspannung E_D (lineare Darstellung) und b.) des Passivstroms I_D bei Erreichen der Durchbruchsspannung E_D (logarithmische Darstellung).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Optimierung der Verfahrenstechnik

Durch Arbeiten am IEF-1 wurde der Metallpulverspritzguss für dichtes NiTi im Rahmen des SFB 459 etabliert [Men06, Kro05, Kro05b]. Erste Vorarbeiten im Bereich des porösen NiTi über die Kombination der Platzhaltermethode mit dem Spritzguss erfolgten zusätzlich am Forschungszentrum Jülich [Gur05, Men05, Men06b]. Hierbei zeigten sich insbesondere die unzureichende Formhaltigkeit der Bauteile, die langen Zeiten zur Entfernung der Platzhalter und hohen Verunreinigungsgehalte der gesinterten Proben als zu optimierende, verfahrenstechnische Herausforderungen.

4.1.1 NiTi-Pulver

I Ermittlung der optimalen Pulverfraktion: Zur Herstellung der porösen Bauteile wurde mit zwei von den Verdüsern gesichteten NiTi-Pulverfraktionen gearbeitet. In Abbildung 4.1 sind Pulverschüttungen von NiTi NANOVAL-Pulvern in REM-Aufnahmen dargestellt. Beide Fraktionen wurden aus dem gleichem Ausgangsmaterial hergestellt. Abbildung 4.1a zeigt die Feinfraktion NiTi6 ($< 25 \mu\text{m}$, $d_{50} = 15 \mu\text{m}$), Abbildung 4.1b das gröbere Pulver NiTi5 ($25\text{-}45 \mu\text{m}$, $d_{50} = 33 \mu\text{m}$).

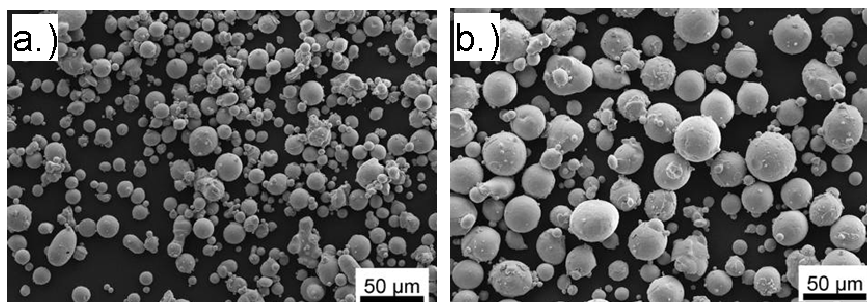


Abbildung 4.1: REM-SE-Aufnahmen unterschiedlicher verwendeter Pulverfraktionen des NiTi-Pulvers. a.) NiTi6 (gesichtet auf eine Fraktion $< 25 \mu\text{m}$). b.) NiTi5 (gesichtet auf eine Fraktion $25\text{-}45 \mu\text{m}$).

Bei den beiden in Abbildung 4.1 gezeigten Pulverchargen ist der Unterschied in den Verunreinigungen nur minimal. Lediglich der O-Gehalt des feineren Pulvers NiTi6 ist um 0,01 Gew.% höher im Vergleich zum Pulver NiTi5. Aus Arbeiten an dichtem NiTi am IEF-1 ist bereits untersucht, dass die Feinfraktionen allgemein höhere O-Anteile durch die höhere spezifische Oberfläche des Pulvers zeigen [Men08]. Dadurch verschlechtern sich im weiteren Prozess die Verunreinigungsgehalte der gesinterten Bauteile im Vergleich zu Proben, die mit der größeren Fraktionen $25\text{-}45 \mu\text{m}$ hergestellt werden, stark, was einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Bauteile hat. Der allgemeine Vorteil bei der Verwendung der Feinfraktion ist die Reduzierung der Mikroporosität. In Arbeiten von Mentz et al. wurden die

besten mechanischen Eigenschaften trotz höherer Mikroporosität mit größeren Pulvern und somit geringeren Verunreinigungen erzielt [Men08].

Ein zusätzlicher Nachteil für die Verwendung der Feinfraktion ist beim Entsalzen des Platzhalters NaCl die verlängerte Entsalzungszeit der Bauteile. Die höhere Packungsdichte mit kleineren Mikroporen verlangsamt nach dem ersten Entbinderungsschritt die vollständige Entsalzung der Bauteile. Der Einfluss des Lösungsverhaltens in Abhängigkeit der verwendeten Pulverfraktion ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Proben WP-NT5-e und WP-NT6-B hatten beide die gleiche Geometrie ($\varnothing = 12 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$) und den gleichen Platzhalteranteil (70 Vol.% NaCl-355-500). Die dargestellte Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Die ersten oberflächennahen Salzpartikel können unabhängig von der Packungsdichte und den Mikroporen bei beiden verwendeten NiTi-Pulverfraktionen schnell aus den Bauteilen gelöst werden. Danach wird der Prozess diffusionsgesteuert und die weitere Entsalzung der Bauteile WP-NT6-B verläuft nur noch sehr langsam. Erst nach über 7000 min konnten diese Bauteile somit vollständig entsalzt werden, wohingegen bei den Bauteilen WP-NT5-e der Platzhalter in weniger als der Hälfte der Zeit vollständig entfernt war. Bei den dargestellten Proben ist der Platzhalteranteil mit 70 Vol.% sehr hoch. Bei geringeren NaCl-Anteilen und kleineren Platzhalterpartikeln war es teilweise gar nicht mehr möglich, die Bauteile unter Verwendung der Feinfraktion des Metallpulvers vollständig zu entsalzen.

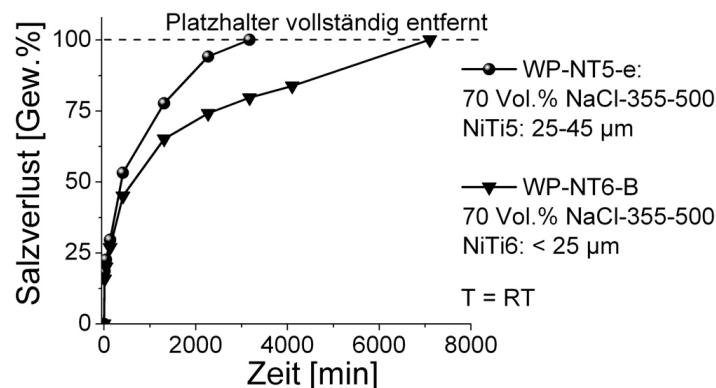


Abbildung 4.2: Herauslösen des Platzhalters NaCl aus Proben mit 70 Vol.% NaCl.

II Verdünnungsprozess: Zusätzlich wurde der Einfluss der Verdünnungsarten von den Firmen TLS und NANOVAL auf den Prozess verglichen. Die Art der Verdünnung und deren Einfluss auf die Partikelform und -morphologie ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Abbildung 4.3a,b zeigt in REM-Aufnahmen das von NANOVAL verdünnte Pulver NiTi5, gesichtet auf 25-45 µm. Die Aufnahme zeigt vermehrt Satellitenbildungen (Abbildung 4.3a) und Hohlkugelstrukturen des Pulvers (Abbildung 4.3b). Im Vergleich zeigen die REM-Aufnahmen des TLS-Pulvers NiTi2 (Abbildung 4.3c,d) weniger Satellitenbildungen und kaum Hohlkugelstrukturen. Der Einfluss der Morphologie des NANOVAL-Pulvers wurde mit der Firma diskutiert und ist offenbar ein

4 Ergebnisse und Diskussion

prozessbedingtes, aber nur schlecht steuerbares Problem bei einigen Legierungsarten. Der Einfluss der Hohlkugeln und der Satellitenbildungen für den weiteren Prozess ist eine verschlechterte Packungsdichte des Pulvers und damit eine höhere Restporosität (Mikroporosität) der Bauteile. Die Folgen für den Prozess werden im Verlauf der Arbeit an Beispielen näher diskutiert.

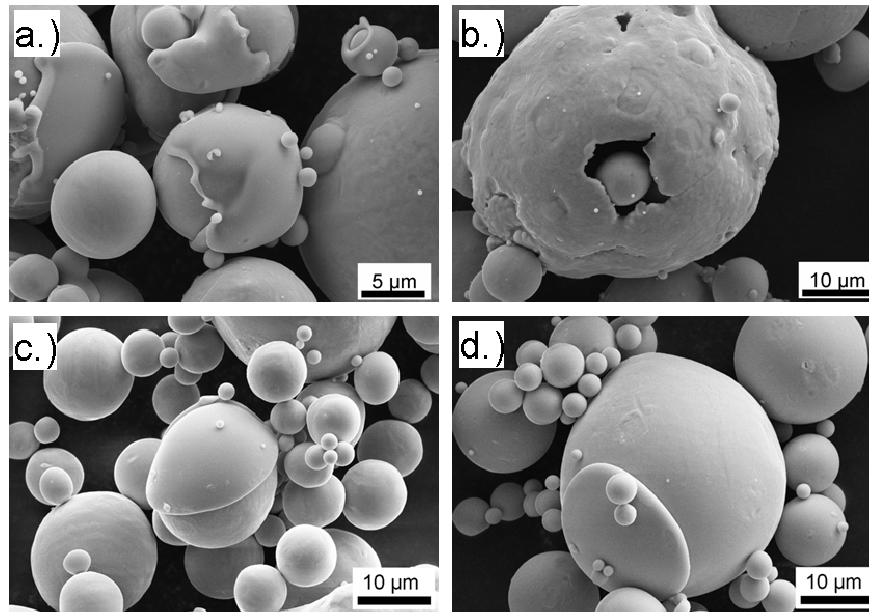


Abbildung 4.3: REM-SE-Aufnahmen. Vergleich des a.,b.) NANOVAL-Pulvers (NiTi5) mit dem c.,d.) TLS-Pulver (NiTi2). Die unregelmäßigere Form mit zahlreichen Satellitenbildungen und Hohlstrukturen wird beim NANOVAL-Pulver deutlich.

Das von TLS verdünte Pulver der Partikelfraktion 25-45 µm war am zielführendsten für eine gute Prozessierbarkeit, geringe Verunreinigungen und gute mechanische und mikrostrukturelle Eigenschaften der Bauteile. Die Einflüsse des Verdünnungsverfahrens und der verwendeten Pulverfraktionen auf die chemischen Verunreinigungen sind anhand der bisher am IEF-1 verwendeten Metallpulver in Abbildung 4.4 zusammengefasst.

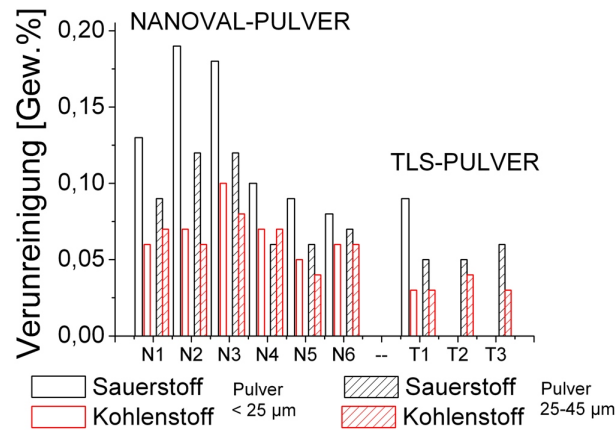


Abbildung 4.4: Vergleich der C- und O-Verunreinigungsgehalte der am Institut (IEF-1) untersuchten NANOVAL-Pulver und TLS-Pulver mit zusätzlicher Darstellung des Partikelgrößeneinflusses. Pulver der unterschiedlichen Partikelgrößen wurden aus gleichen Ausgangsmaterialien verdüst.

III Nutzung der Grobfraction: Der große Nachteil der TLS-Verdüstung ist die geringe Ausbeute an der für den MIM-Prozess erforderlichen Feinfraktion < 45 µm, die laut Hersteller nur 30-35% des Gesamtmaterials ausmacht. Die Ausbeute der Fraktion < 25 µm liegt sogar nur bei 10-15%. Somit können ca. 2/3 des Materials für den MIM-Prozess nicht genutzt werden. Da durch die Verdüstungsqualität und die Verunreinigungsgehalte die Verwendung von TLS-Pulver für die Herstellung von pulvermetallurgischem NiTi am zielführendsten ist, müssen Anwendungen für die Nutzung der Grobfraction gefunden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Patent angemeldet, die Grobfraction > 45 µm zur Herstellung von endkonturnahen Rohren über heißisostatisches Pressen zu verwenden [Koe07]. Diese Rohre können z.B. als Halbzeuge für die Herstellung von Stents durch Umformen auf die entsprechende Wandstärke genutzt werden. Mittels Laser wird im Anschluss der Stent aus dem dünnwandigen Rohr geschnitten. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Rohre dient in der Schmelzmetallurgie Stangenmaterial, in das die erforderlichen Löcher durch Tiefbohren eingebracht werden. Der hierbei anfallende Ausschuss ist sehr hoch und kann nur schwer wiederverwertet werden. Die Herstellung der endkonturnahen Rohre über HIP bietet somit eine attraktive Alternative zur schmelzmetallurgischen Herstellung von Halbzeugen für die Stentproduktion. Gleichzeitig kann der Grobanteil des beim TLS-Prozess anfallenden NiTi-Pulvers verwertet werden.

Durch die sehr gute Formstabilität der HIP-Kapsel und durch die Ausbildung einer spröden TiC-Zwischenschicht (< 50 µm) zwischen der Edelstahlkapsel und dem NiTi-Rohr konnten die Edelstahl-Innenrohre nach dem HIP-Zyklus aus den NiTi-Rohren problemlos ausgepresst werden (Abbildung 4.5a). Die äußere HIP-Kapsel wurde abgedreht. Abbildung 4.5 zeigt NiTi-Rohre, die erfolgreich aus dem Grobmaterial des NiTi-Pulvers hergestellt wurden. Von Seiten der Fa. Admedes Schüssler GmbH, Pforzheim, besteht Interesse an dieser Verfahrensrouten. Die Rohre werden derzeit auf ihre Eignung für die Stentherstellung untersucht. Hierzu laufen Umformversuche.

4 Ergebnisse und Diskussion

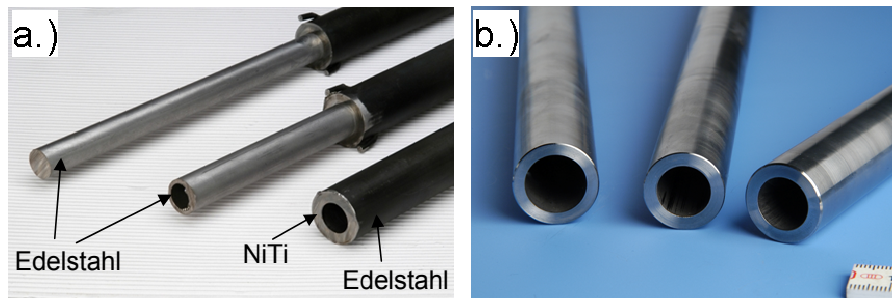


Abbildung 4.5: Versuche zur Herstellung von endkonturnahen NiTi-Rohren mittels HIP zur Verwertung der Grobfraktion des NiTi-Pulvers $> 45 \mu\text{m}$. a.) Die hohe Formtreue der Rohre und eine spröde, C-reiche Übergangsschicht ($< 50 \mu\text{m}$) zwischen dem NiTi-Material und der Edelstahlkapsel ermöglichen nach dem HIP-Zyklus das Auspressen des Innenrohrs. b.) NiTi-Rohre entformt und nachbearbeitet.

4.1.2 Pulverschüttungen

Durch die Verwendung unterschiedlicher Partikelfractionen der NiTi-Pulver konnten Proben unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheiten hergestellt werden. Die unterschiedlichen Sinteraktivitäten in Abhängigkeit der verwendeten Pulver bedingen eine sukzessive Erhöhung der Oberflächenrauheit mit steigenden Partikelgrößen, dargestellt in lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.6.

Die Proben wurden direkt nach dem Sintern gereinigt und als 9.9 mm^2 Plättchen den SFB-Partnern für Zellkulturversuche zur Verfügung gestellt. Ein Probensatz (PS-NT1-1-polirt) wurde zusätzlich mechanisch und elektrolytisch poliert.

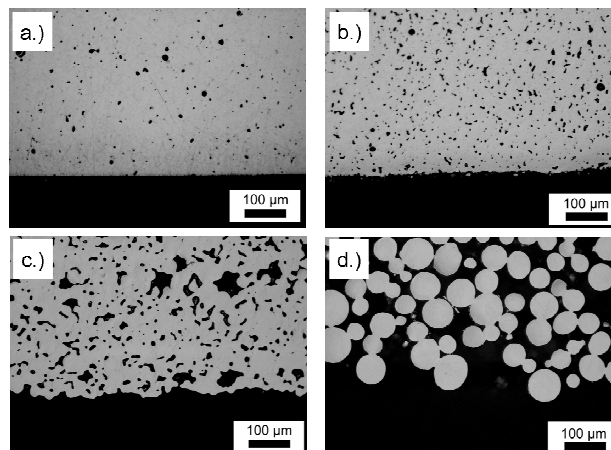


Abbildung 4.6: Lichtmikroskopie oberflächennaher Querschnitte von a.) PS-NT1-1-polirt, b.) PS-NT1-2, c.) PS-NT2-3, d.) PS-NT3-4.

Abbildung 4.6 zeigt die unterschiedlichen Oberflächenmorphologien. Im Querschnitt werden auch die Mikroporositäten deutlich, die auf Grund der unvollständigen Versinterung der Ausgangspulver auftreten. Ähnliche Mikroporositäten sind bei der Nutzung der gleichen Pulverfraktionen auch in den Sinterstegen der mit Platzhalter hergestellten Proben zu erwarten, so dass die Übertragung der Ergebnisse der Zellkulturversuche von den Pulverschüttungen auf die porösen Bauteile gewährleistet ist.

Zusätzlich wurde über ein konfokales Mikroskop die Oberflächenrauheit der Proben gemessen. Abbildung 4.7 zeigt deutlich die sukzessive Erhöhung der Rauheit mit steigender NiTi-Partikelgröße. Auf Grund einer unzureichenden Auflösung der Rauheiten, insbesondere der Proben, die mit groben Pulvern (Abbildung 4.7c,d) gesintert wurden, sind diese Ergebnisse nur qualitativ und nicht quantitativ zu berücksichtigen.

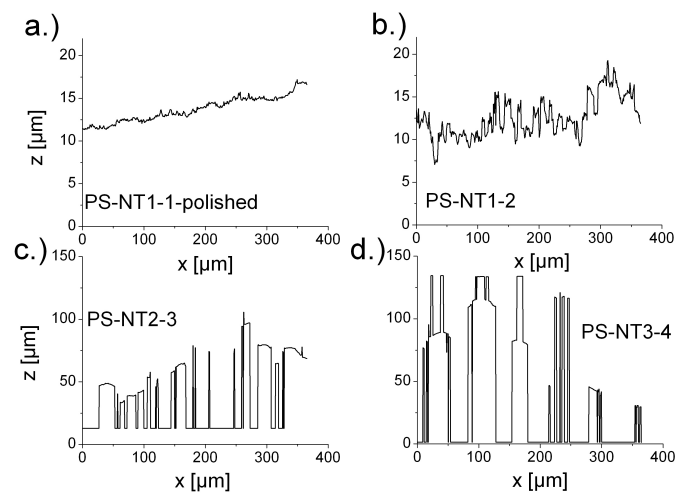


Abbildung 4.7: Oberflächenprofile gesintertener Pulverschüttungen. a.) PS-NT1-1-polier, b.) PS-NT1-2, c.) PS-NT2-3, d.) PS-NT3-4.

4.1.3 Platzhalter

I PMMA: Durch Arbeiten von Nishiyabu et al. [Nis04, Nis05, Mat04, Oku03] ist PMMA als geeigneter Platzhalter für die Kombination des Spritzgusses mit der Platzhaltermethode zur Herstellung hochporöser Al- und Stahlschäume bekannt. Abbildung 4.8 zeigt die Zersetzung des in dieser Arbeit verwendeten PMMA in einer TG-Kurve im Vergleich zu den beiden Binderkomponenten. Die erste Binderkomponente wird im Prozess über das Wicken aus den Bauteilen bei einer konstanten Temperatur von 150°C entfernt. Der Platzhalter PMMA fängt an, sich bei Temperaturen um 280°C zu zersetzen, wobei die Zersetzung bereits bei ca. 320°C nahezu vollständig abgeschlossen ist. Die zweite Binderkomponente, PE520, zersetzt sich hauptsächlich im Temperaturbereich zwischen 400 bis 500°C. Es ergibt sich somit eine optimale Reihenfolge der Zersetzungsprozesse.

4 Ergebnisse und Diskussion

1. Entfernen der ersten Binderkomponenten über Kapillarkräfte → Bildung einer offenen Mikroporosität
2. Zersetzung des Platzhalters → Ausbildung der eingestellten Makroporosität bei Temperaturen $< 350^{\circ}\text{C}$ → Formstabilität der Bauteile wird durch verbleibende 2. Binder-komponente gewährleistet
3. Zersetzung der zweiten Binderkomponente bei Temperaturen $< 500^{\circ}\text{C}$

Insbesondere die Zersetzung des Platzhalters PMMA scheint nach den TG-Messungen aus Abbildung 4.8 nahezu vollständig abzulaufen. Bei einer Temperatur $> 500^{\circ}\text{C}$ wurde lediglich ein Platzhalter-Rest < 1 Gew.% ermittelt.

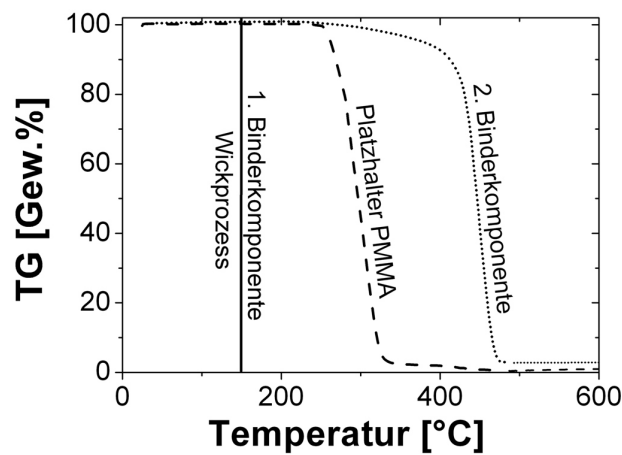


Abbildung 4.8: TG-Messungen der 2. Binderkomponente PE520 im Vergleich zum Platzhalter PMMA unter Argon (Aufheizrate 1 K/min). Zum Vergleich ist die Temperatur des Wickprozesses eingezeichnet, bei der die 1. Binderkomponente Licowax C über Kapillarkräfte aus dem Bauteil gezogen wird.

Die Mikrostrukturen, die mit PMMA als Platzhalter erreicht wurden, zeichnen sich durch eine sehr geringe Mikroporosität und durch eine hohe Formtreue der sphärischen Poren aus. In Abbildung 4.9 ist die Mikrostruktur der Probe WP-NT2-II, die mit 60 Vol.% PMMA als Platzhalter hergestellt wurde, dargestellt.

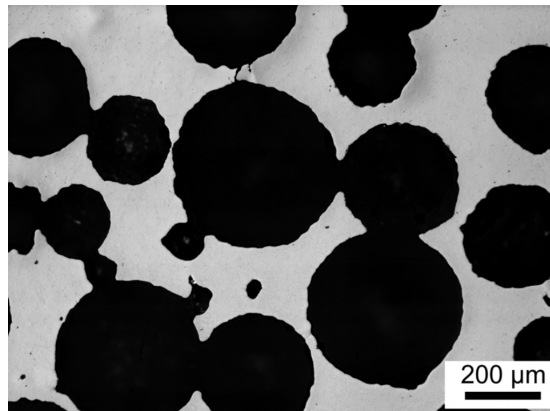


Abbildung 4.9: Mikrostruktur (Lichtmikroskopie) der Probe WP-NT2-II, bei der PMMA als Platzhalter verwendet wurde.

Trotz der theoretisch nahezu vollständigen Zersetzung des Platzhalters bei Temperaturen $< 500^{\circ}\text{C}$ war das Hauptproblem bei der Verwendung von PMMA die hohen Verunreinigungsgehalte an Sauerstoff in den gesinterten Proben. Bei der Probe WP-NT2-II stieg der Sauerstoffgehalt von 0,04 Gew.% im Pulver NiTi_2 auf 0,69 Gew.% in der gesinterten Probe an. Vergleichend lag mit NaCl als Platzhalter bei der gleichen Porosität (60 Vol.%, 355-500 μm) der Sauerstoffanstieg maximal bei 0,1 Gew.% (0,07 Gew.% Pulver \rightarrow 0,17 Gew.% as-sintered für WP-NT5-d). Auch der Kohlenstoffgehalt stieg für die Probe WP-NT2-II um den Faktor 5,7 von 0,03 Gew.% im Pulver auf 0,17 Gew.% in der gesinterten Probe. Vergleichend wurde bei der Probe WP-NT5-d ein Anstieg des C-Gehalts um den Faktor 1,5 erreicht (0,06 Gew.% Pulver \rightarrow 0,09 Gew.% as-sintered). Die nahezu vollständige Zersetzung des PMMA bis zu einer Temperatur $< 500^{\circ}\text{C}$, dargestellt in Abbildung 4.8, lässt diese Ergebnisse nicht erwarten. Es ist jedoch möglich, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Binderkomponenten und dem Platzhalter kommt, die das Zersetzungsverhalten des PMMA verändern. Abbildung 4.8 zeigt TG-Messungen der Einzelkomponenten, die nur bedingt auf die Zersetzungsprozesse aus den Bauteilen übertragen werden können.

Der hohe Anstieg der Verunreinigungsgehalte an Sauerstoff und Kohlenstoff ist zum einen negativ für die mechanischen Eigenschaften der porösen Proben. Zusätzlich konnte keine ausreichende Formhaltigkeit der Bauteile erreicht werden und es kam vermehrt zu Reaktionen der Proben mit den Y_2O_3 -Sinterunterlagen. Die sich bildenden Oxid- und Carbidgephasen führen offenbar zu lokalen eutektischen Schmelzen, die zwar zu einer geringen Mikroporosität führen, aber auch Ursache des Formverlusts sind.

Ähnliche Studien wurden bereits von Petzoldt et al. durchgeführt, die PMMA als Binderkomponente für den Spritzguss von Titan verwendeten [Pet95]. Auch hier kam es zu erhöhten O-Gehalten, die die mechanischen Eigenschaften und die Formhaltigkeit der Bauteile negativ beeinflussten.

Die Arbeiten mit PMMA als Platzhalter wurden aus diesen Gründen für die Herstellung poröser NiTi - und Ti -Bauteile zurückgestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

II Saccharose: Direkt vergleichend zu NaCl wurde Saccharose als wasserlöslicher Platzhalter für die Herstellung poröser NiTi-Bauteile untersucht. Die Löslichkeit von Saccharose ist im Vergleich zu NaCl in Wasser deutlich erhöht. Bereits bei Raumtemperatur kann im Vergleich zu NaCl ein um den Faktor 5,5 höherer Anteil an Saccharose in der gleichen Menge Wasser gelöst werden. Zusätzlich ist die Löslichkeit von NaCl aufgrund der geringen Lösungswärme der Kristalle kaum temperaturabhängig. Anders hingegen verdoppelt bei Saccharose eine Temperaturerhöhung auf 80°C die Löslichkeit des Platzhalters.

Die temperaturabhängige Löslichkeit von Saccharose und NaCl ist in Abbildung 4.10a gezeigt. Abbildung 4.10b zeigt als zusätzliche Diskussionsgrundlage die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von Wasser von der Temperatur.

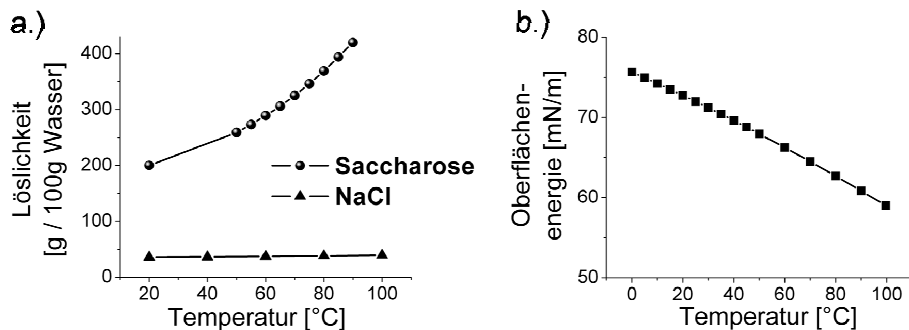


Abbildung 4.10: a.) Löslichkeit von NaCl und Saccharose in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. b.) Oberflächenenergie von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [Bau96].

Die Entfernung der Platzhalter aus den teilentbinderten Bauteilen verläuft in zwei Schritten. Die oberflächennahen Platzhalterpartikel können sehr schnell aus den Bauteilen gelöst werden. Durch die sehr hohe Löslichkeit von Saccharose kam es hierbei teilweise bereits zum Abplatzen von NiTi-Partikeln. Für die diffusionskontrollierte, vollständige Platzhalterentfernung zeigte sich die höhere Löslichkeit von Saccharose im Vergleich zum NaCl nur als wenig vorteilhaft, so dass die Gesamtzeiten der Platzhalterentfernung kaum verringert werden konnten. Eine Temperaturerhöhung des Wassers hingegen bedingt im Fall beider Platzhalterarten eine deutliche Verringerung der Gesamtzeit zur Platzhalterentfernung, was im Fall von NaCl in den folgenden Kapiteln noch detaillierter erläutert wird.

Poröse Bauteile mit Saccharose als Platzhalter konnten erfolgreich hergestellt werden, Abbildung 4.11, jedoch zeigte das Lösungsverhalten der Saccharose nicht die erwarteten Vorteile im Vergleich zum NaCl.

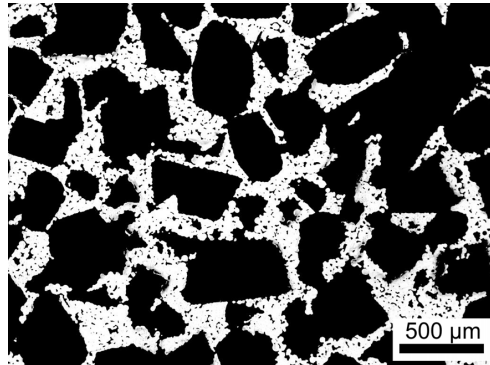


Abbildung 4.11: Mikrostruktur (Lichtmikroskopie) einer gesinterten porösen Probe, hergestellt mit Saccharose als Platzhalter (WP-NT2-I).

Als deutliches Problem bei der Verwendung von Saccharose als Platzhalter stellte sich dessen geringe Schmelztemperatur heraus. Beim Wickprozess, der bei 150°C durchgeführt wurde, kam es teilweise bereits zum Erweichen und Teilschmelzen der Platzhalterpartikel, so dass die Bauteile nicht weiter prozessiert werden konnten. Die Arbeiten mit Saccharose als Platzhalter wurden somit ebenfalls eingestellt und der Prozess mit NaCl optimiert.

III NaCl: Bei der Verwendung von NaCl als Platzhalter wurden drei unterschiedliche Partikelchargen verwendet. Die auf 125-250 µm abgesiebte Fraktion des kubischen Salzes ist in einer REM-Aufnahme in Abbildung 4.12a dargestellt. Abbildung 4.12b zeigt die gröbere kubische Fraktion 355-500 µm und in Abbildung 4.12c sind die sphärischen NaCl-Partikel gezeigt, die am EPFL, Lausanne verdüst wurden. Durch die somit mögliche Variation sowohl der Porengröße als auch der Form bei der Verwendung des gleichen Platzhaltermaterials konnten direkt die Einflüsse dieser Parameter, insbesondere auf die mechanischen Eigenschaften des porösen NiTi, untersucht werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

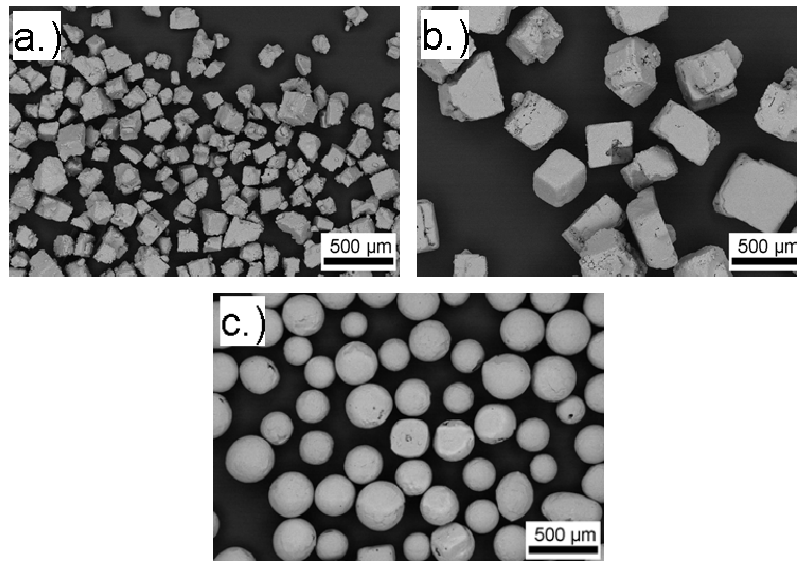


Abbildung 4.12: REM-SE-Aufnahmen der verwendeten NaCl-Platzhalter. a.) NaCl-125-250, b.) NaCl-355-500, c.) NaCl-400.

Um die Herstellung der porösen Bauteile zeitlich zu optimieren, stellte sich bei der Platzhalterentfernung die Temperatur des Wassers als wichtigster Parameter heraus. Grund hierfür ist die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit und das Herabsetzen der Oberflächenenergie des Wassers, selbst wenn die Löslichkeit des NaCl nicht direkt abhängig von der Wassertemperatur ist (vgl. Abbildung 4.10). In Abbildung 4.13a,b sind die Entsalzungszeiten in Abhängigkeit der Gesamtporosität und Porengröße bei Raumtemperatur (Abbildung 4.13a) und bei 80°C (Abbildung 4.13b) dargestellt. Die untersuchten Proben hatten alle die gleiche Geometrie ($\varnothing = 12 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$).

Es wird deutlich, dass die Temperaturerhöhung die Entsalzungszeit drastisch verringert. Proben mit geringen Gesamtporositäten (WP-NT5-b: 30 Vol.%, 355-500 μm und WP-NT5-c: 50 Vol.%, 355-500 μm) konnten bei Raumtemperatur selbst nach einer Zeit von 7200 min (5 Tage) nicht vollständig entsalzt werden. Bei 80°C war hingegen eine vollständige Entsalzung bei allen Proben bereits nach $< 500 \text{ min}$ ($< 8 \text{ h}$) möglich. Insbesondere bei hohen Platzhalteranteilen musste jedoch darauf geachtet werden, dass die Proben nicht zu lange den hohen Temperaturen des Wasserbads ausgesetzt waren, da es sonst auch hier auf Grund der zu raschen Entfernung des Platzhalters zum unerwünschten Abplatzen von NiTi-Partikeln kommen konnte. Die Entsalzung in den folgenden Versuchen erfolgte standardmäßig bei 60°C, da bei dieser Temperatur die Entsalzung ausreichend schnell war, ohne dass es zu einer Schädigung der Bauteile kam.

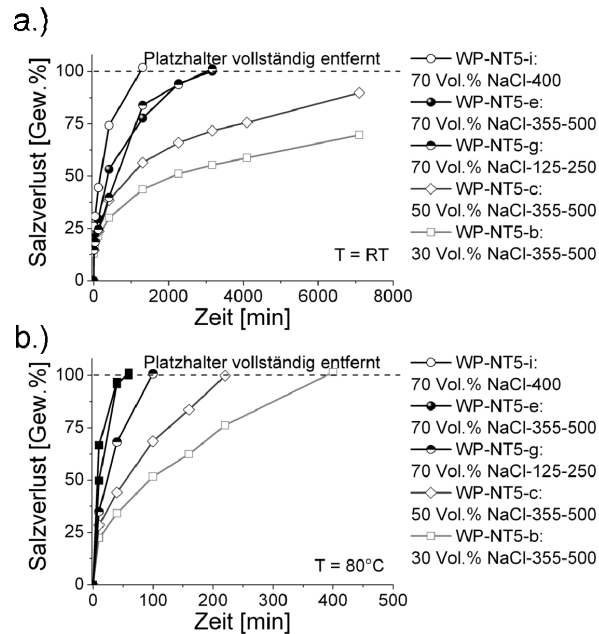


Abbildung 4.13: Salzverlust der teilentbundenen Proben in Abhängigkeit der Zeit und der Platzhalter. a.) Salzverlust in Abhängigkeit der Zeit bei RT, b.) Salzverlust in Abhängigkeit der Zeit bei 80°C.

Die Prozesskette zur Herstellung der porösen Bauteile ist in Abbildung 4.14 an der Entwicklung der Mikrostruktur am Beispiel der Probe WP-NT5-c gezeigt. Abbildung 4.14a macht zunächst die Größenunterschiede der NaCl-Platzhalterpartikel und des NiTi-Pulvers deutlich. In Abbildung 4.14b ist die Bruchfläche des Grünkörpers gezeigt. Viele kleine NiTi-Partikel umgeben die großen Platzhalter. Die Pulverpartikel insgesamt werden durch den Binder zusammengehalten. Nach dem ersten Entbinderungsschritt (Abbildung 4.14c) entsteht eine Mikroporosität, die sowohl die Entsalzung als auch den zweiten Entbinderungsschritt ermöglicht. Nach der Entsalzung der Bauteile (Abbildung 4.14d) entsteht eine makroporöse Struktur. Die NiTi-Pulverpartikel werden noch immer von dem Restbinder zusammengehalten, der eine ausreichende Stabilität bis zum Einsetzen des Sinterprozesses gewährleistet. Das gesinterte Bauteil (Abbildung 4.14e) zeigt eine offenporöse Struktur mit Makroporen, die die ursprünglichen Salzkristalle abbilden. Die noch relativ hohe Mikroporosität der in Abbildung 4.14e dargestellten gesinterten Proben resultiert aus einer schlechten Sinteraktivität des verwendeten NANOVAL NiTi-Pulvers NiTi5, die bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert wurde und im Kapitel 4.2.1 noch näher erläutert wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

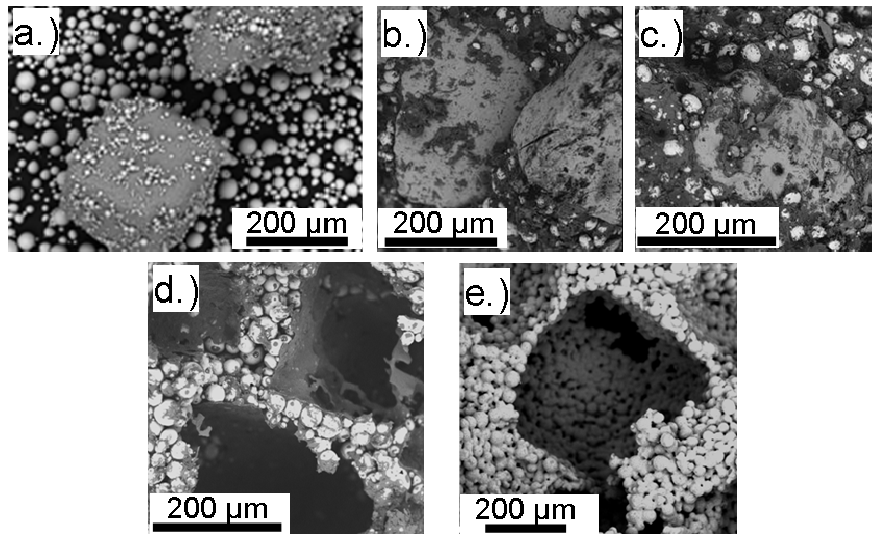


Abbildung 4.14: Mikrostrukturelle Entwicklung (Tisch-REM FEI Phenom) des Prozesses mit NaCl als Platzhalter am Beispiel der Probe WP-NT5-c. a.) Ausgangswerkstoffe: NiTi-Pulver (NiTi5) und kubische NaCl-Kristalle (NaCl-355-500). b.) Grünling, c.) Teilentbindertes Bauteil, d.) Entsalzte Probe, e.) Gesintertes Bauteil.

In Abbildung 4.15 sind die entscheidenden Prozessschritte vergrößert dargestellt. Im Grünling (Abbildung 4.15a) sind die Hohlräume zwischen den Partikeln vollständig mit Binder gefüllt. Im teilentbinderten Bauteil (Abbildung 4.15b) entsteht ein Netzwerk aus zusammenhängenden Poren, das für die weiteren Prozessschritte entscheidend ist. Der verbleibende Binderanteil besitzt eine blättchenartige Mikrostruktur. Nach der Entsalzung (Abbildung 4.15c) hält der Restbinder die Partikel zusammen, so dass die Bauteile trotz der hohen Makroporosität nicht zusammenfallen und im weiteren Prozess eine ausreichend hohe Formtreue erreicht wird.

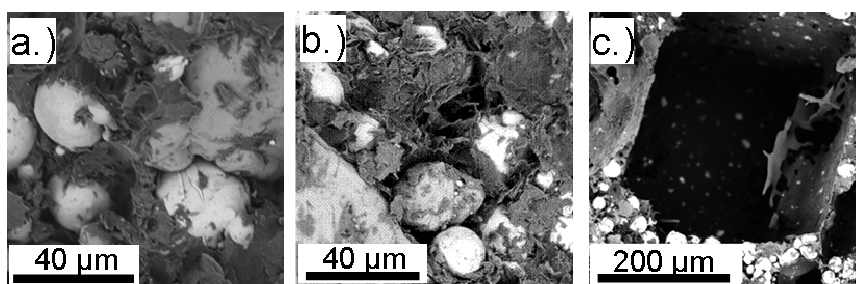


Abbildung 4.15: Vergrößerung der entscheidenden Prozessschritte (Tisch-REM FEI Phenom). a.) Grünling b.) Teilentbindertes Bauteil c.) Entsalztes Bauteil.

4.1.4 Einstellen des optimalen Binderanteils

Bei der Feedstockherstellung wird die Bindermenge derart eingestellt, dass der zwischen den Partikeln vorhandene Raum mit Binder ausgefüllt ist. Die so genannte Klopfdichte ist abhängig von der Partikelform und der Partikelgrößenverteilung. In Vorversuchen wurde die Abhängigkeit der Klopfdichte vom NaCl-Gehalt für verschiedene Partikelgrößen und -formen ermittelt. Abbildung 4.16a zeigt bei einer konstanten Platzhalterfraktion (NaCl-355-500) die Abhängigkeit der Klopfdichte vom Platzhalteranteil für unterschiedliche NiTi-Pulver (NiTi5 und NiTi6). Es wird deutlich, dass die Größe des NiTi-Pulvers nur einen geringen Einfluss auf die Klopfdichte hat und im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden kann. Bei gleichem NiTi-Pulver (NiTi5) und unterschiedlicher Platzhaltergröße ist der Einfluss der Klopfdichte in Abhängigkeit der Partikelgröße des NaCl, dargestellt in Abbildung 4.16b, deutlicher. Die Grobfraktion der Platzhalter, abgesiebt auf 355-500 µm, lässt maximale Klopfdichten bis 75% zu bei einem Platzhalteranteil von 60 Vol.%. Die maximalen Klopfdichten bei einer Mischung des NiTi5-Pulvers und dem Platzhalter NaCl-125-250 liegt bei ca. 67% bei einem Platzhalteranteil von 70 Vol.%. Allgemein ist die Klopfdichte letzterer Mischung um ca. 5-10% geringer im Vergleich zur Verwendung der Grobfraktion NaCl-355-500. Die unterschiedliche Platzhalterform hat wie die Partikelgrößenfraktion des NiTi-Pulvers einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Klopfdichte. Die Klopfdichten der Mischungen aus NiTi5 und den NaCl-Fractionen NaCl-355-500 (kantig) und NaCl-400 (sphärisch) sind in Abbildung 4.16c dargestellt.

Die allgemein sehr hohe erreichbare Klopfdichte liegt an der bimodalen Verteilung von groben und feinen Partikeln. Die Grobpartikel alleine haben eine Klopfdichte im Bereich von 52-56%. Die feinen NiTi-Partikel füllen die entstehenden Zwischenräume aus. Das Maximum von 70-75% Klopfdichte wird jeweils bei einem PH-Gehalt von 60-70% erreicht. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung zu Literaturwerten. German beschreibt das Maximum der Klopfdichte bimodaler Partikelgrößenverteilungen bei einem Verhältnis von 1/3 feinen Partikeln zu 2/3 Grobpartikeln [Ger97].

Die Klopfdichte ist ein grober Richtwert für die benötigte Bindermenge im Feedstock. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass eine Reduzierung der über die Klopfdichte ermittelten Bindermenge vorteilhaft für die Entbinderung, Entsalzung und spätere Formhaltigkeit der Bauteile ist. Diese Erkenntnis ist in der Angabe der optimierten Bindermengen in Tabelle 10 für alle hergestellten Proben berücksichtigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

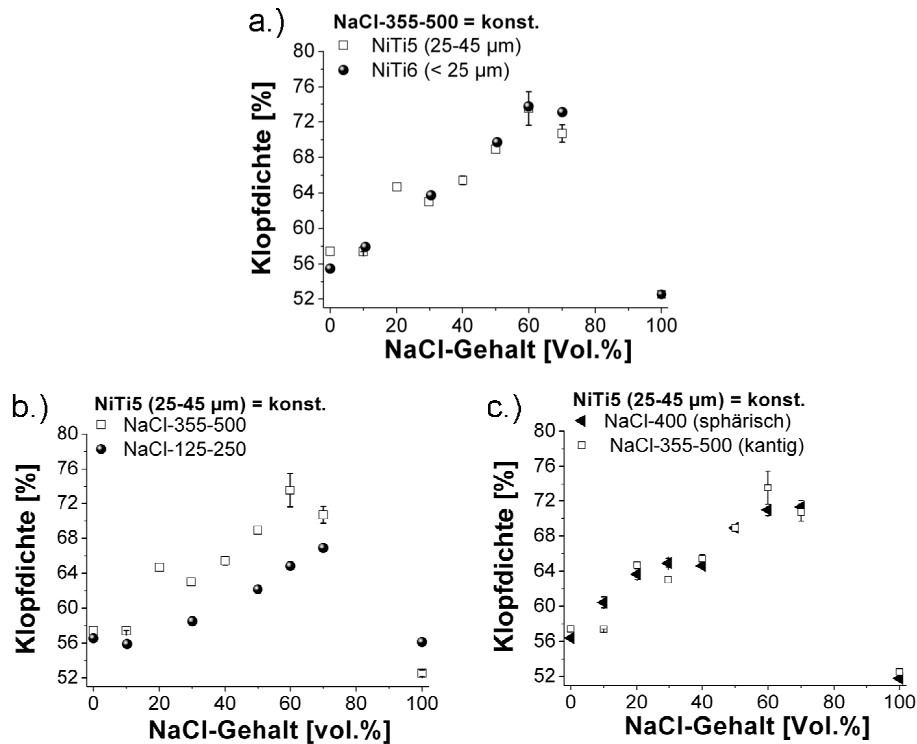


Abbildung 4.16: Klopfdichte in Abhängigkeit des NaCl-Gehalts. a.) Einfluss der NiTi-Pulverfraktion, b.) Einfluss der Platzhaltergröße, d.) Einfluss der Platzhalterform.

4.1.5 Warmpressen

Beim Warmpressen wurde konstant bei einer Feedstocktemperatur von 145°C und einem Pressdruck von 110 MPa gearbeitet. Die Gründichte der Presslinge lag bei der Verwendung des Pulvers NiTi5 konstant und unabhängig von der Art und Menge der Platzhalter im Bereich von 96% (Abbildung 4.17a). Der anschließende Binderverlust bei einer konstanten Wickzeit von 10h und einer Temperatur von 150°C zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Platzhaltermenge. Zur Gewährleistung einer offenen Porosität muss mindestens ein Binderverlust von 60 Vol.% nach dem ersten Entbinderungsschritt (Wicken) erreicht werden. Wie aus Abbildung 4.17b deutlich wird, musste die Entbinderungszeit für Proben mit geringen Platzhaltermengen (z.B. WP-NiTi-5b, WP-NiTi-5c) erhöht werden. Teilweise waren maximale Entbinderungszeiten von > 30h nötig, um die weiteren Prozessschritte zu ermöglichen.

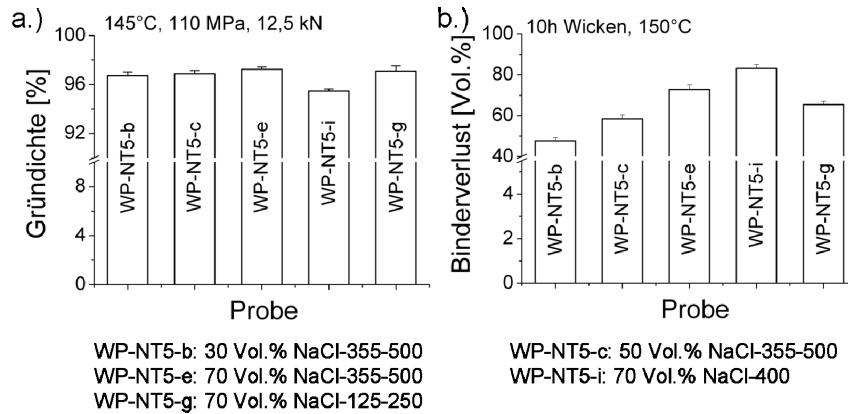


Abbildung 4.17: a.) Gründichte und b.) Binderverlust in Abhängigkeit der Platzhalter.

In Abbildung 4.18 sind unterschiedliche warmgepresste Proben as-sintered dargestellt. Abbildung 4.18a zeigt Proben, die mit dem NiTi5-Pulver hergestellt wurden und sich in ihrer Gesamtporosität (30-70%), der Porenform (sphärisch, kantig) und der Porengröße (125-250 μm bzw. 355-500 μm) unterscheiden. Abbildung 4.18b zeigt warmgepresste Proben einer konstanten Porosität (60%, 355-500 μm) aus unterschiedlichen Werkstoffen (NiTi, reines Titan und Ti-6Al-4V).

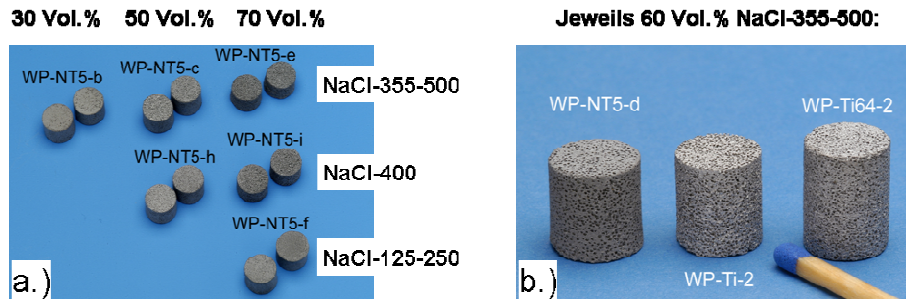


Abbildung 4.18: a.) NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität, bei gleichem NiTi-Pulver NiTi5, hergestellt über das Warmpressen. b.) Warmgepresste, poröse Proben aus unterschiedlichen Werkstoffen (NiTi, Ti, Ti-6Al-4V) mit einem konstanten Platzhalteranteil von 60 Vol.% NaCl-355-500.

Warmgepresste Proben mit einer Höhe von ca. 1-2 mm konnten direkt für Zellkulturversuche verwendet werden (vgl. Abbildung 4.19a). Für Druckversuche wurden die Proben auf eine Geometrie von $\varnothing = 7 \text{ mm}$, $h = 8 \text{ mm}$ drahterodiert. Proben für Druckversuche nach unterschiedlichen, zusätzlichen Oberflächenbehandlungen sind in Abbildung 4.19b gezeigt.

4 Ergebnisse und Diskussion



Abbildung 4.19: a.) Proben für Zellkulturversuche nach dem Warmpressen, die im Zustand as-sintered nicht weiter nachbearbeitet werden mussten. b.) Drahterodierte, oberflächenbehandelte Zylinder für Druckversuche ($h = 8\text{ mm}$, $\varnothing = 7\text{ mm}$).

4.1.6 Optimierung der Sintertemperatur

An Proben ohne Platzhalter (WP-NT6-A und WP-NT5-a) wurden ausführliche Sinterstudien durchgeführt. Bei der Verwendung des feinen Pulvers NiTi6 ($d_{50} = 15\text{ }\mu\text{m}$) wurde eine optimale Sintertemperatur von 1250°C , 10h ermittelt. Die besten Sinterbedingungen für das Pulver NiTi5 ($d_{50} = 33\text{ }\mu\text{m}$) waren 1265°C , 10h. Trotz der sehr hohen Sintertemperatur von 1265°C und der langen Haltezeit von 10h konnte mit dem Pulver NiTi5 keine optimale Versinterung erreicht werden. Bei höheren Temperaturen kam es jedoch bereits zu Reaktionen mit der Y_2O_3 -Sinterunterlage und zum partiellen Aufschmelzen der Proben. Eine weitere Erhöhung der Haltezeit würde zu einer Übersinterung mit starkem Kornwachstum führen. Dass die Ursache neben der allgemein schlechten Sinteraktivität von NiTi in der schlechten Pulverqualität des NiTi5-Pulvers zu sehen ist, wurde bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Mit TLS-Pulver der gleichen Pulvergröße (NiTi2) konnte bereits eine deutlich bessere Versinterung bei einer Temperatur von 1250°C und einer Haltezeit von 10h erreicht werden. Die Entwicklung der Mikrostruktur in der Sinterstudie ist für die Pulver NiTi5 und NiTi6 in Abbildung 4.20 an lichtmikroskopischen Aufnahmen gezeigt.

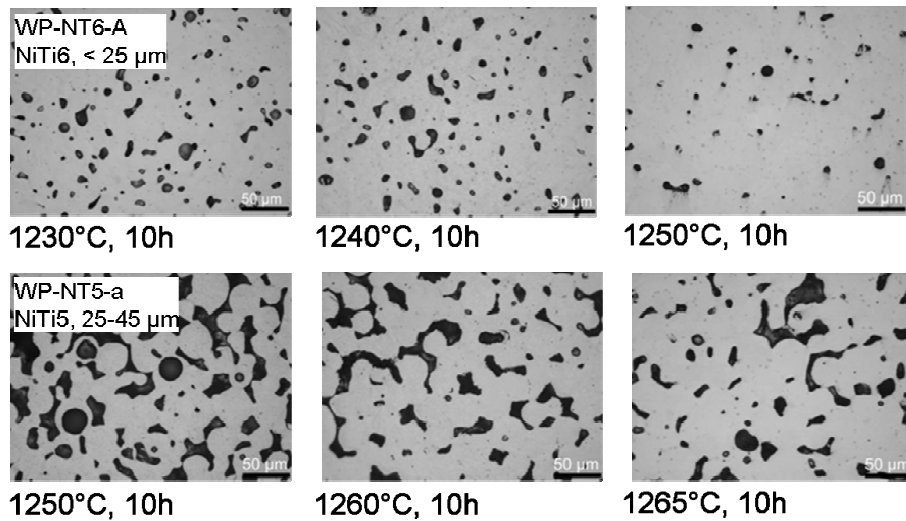


Abbildung 4.20: Mikrostrukturen (Lichtmikroskopie) in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei konstanter Haltezeit (10h). a.) Mikroporositäten der Proben WP-NT6-A gesintert bei 1230°C, 1240°C und 1250°C. b.) Mikroporositäten der Proben WP-NT5-a gesintert bei 1250°C, 1260°C und 1270°C.

Die Entwicklung der Porosität in Abhängigkeit der Sinter Temperatur bei einer konstanten Haltezeit von 10h ist graphisch in Abbildung 4.21 ausgewertet. Die Sinter Temperatur von 1265°C, die ~ 97% des Schmelzpunktes von NiTi entspricht, führt für das Pulver NiTi5 immer noch zu einer Mikroporosität von ~ 15%. Eine maximale Sinter Temperatur von 1250°C reicht für das feinere Pulver NiTi6 aus, um das Material bis zu einer Mikroporosität von ca. 2% zu verdichten. Die Nachteile der Feinfraktion - höhere Verunreinigungsgehalte und langsamere Entsalzung - wurden bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert, weshalb im weiteren Verlauf der Arbeit trotz der hohen Mikroporosität mit der Pulverfraktion 25-45 µm gearbeitet wurde.

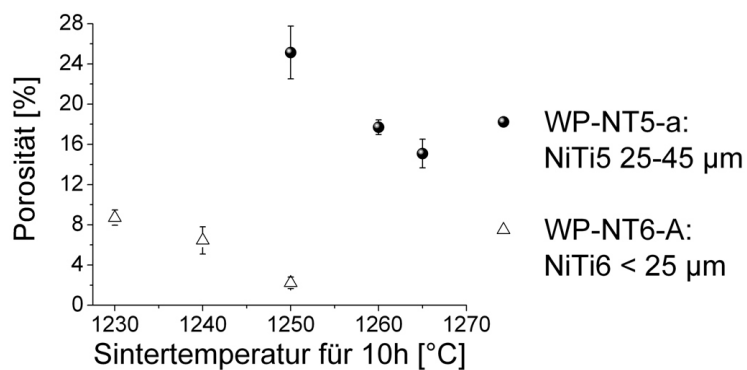


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der Porosität von der Sinter Temperatur der Proben WP-NT5-a und WP-NT6-A bei einer konstanten Haltezeit von 10h.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Stegporosität in Abhängigkeit des Platzhalteranteils ist in Abbildung 4.22a gezeigt. Die Sinterbedingungen waren konstant 1265°C, 10h bei der Verwendung des Pulvers NiTi5. Die gezeigte Messung macht deutlich, dass der Platzhalteranteil auf die Stegporosität im Rahmen der Messgenauigkeit keinen signifikanten Einfluss hat. Die Schrumpfung der Proben in Abhängigkeit des Platzhalteranteils liegt im Bereich zwischen 6 und 10% (Abbildung 4.22b). Auch hier ist keine eindeutige Abhängigkeit vom PH-Gehalt erkennbar. Zur Verdichtung der Makroporen sind die Triebkräfte des Sinterns zu gering, so dass auch bei theoretischer Betrachtung die Platzhaltermenge keinen merklichen Einfluss auf die Schrumpfung und die Stegporosität hat [Lan84].

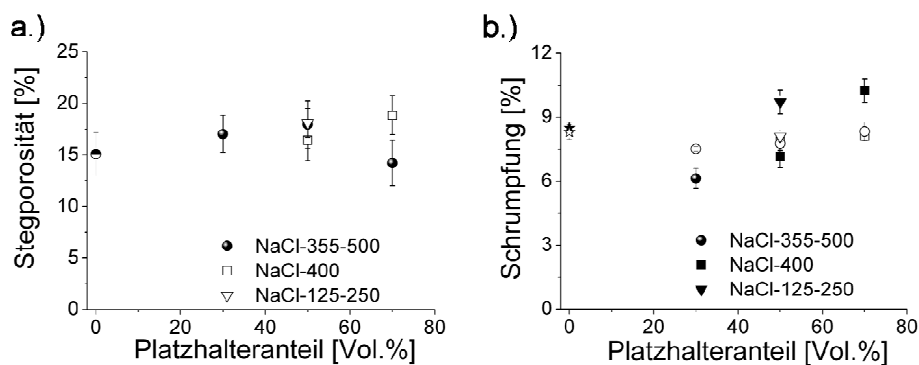


Abbildung 4.22: a.) Stegporosität in Abhängigkeit der Platzhalterform und -größe und des Platzhalteranteils. b.) Schrumpfung im Durchmesser (leere Symbole) und der Höhe (gefüllte Symbole) in Abhängigkeit der Platzhalterart und des Platzhalteranteils. (Alle Proben gesintert bei 1265°C, 10h: WP-NT5a, WP-NT5-b, WP-NT5-c, WP-NT5-e, WP-NT5-f, WP-NT5-h, WP-NT5-i).

4.1.7 Metallpulverspritzguss

Bei der Übertragung des Warmpressens auf den MIM-Prozess wurden die am IEF-1 bekannten MIM-Parameter zur Herstellung dichter NiTi-Probenkörper als Grundlage benutzt [Kro05b]. Hohe Einspritzdrücke stellten sich zur Herstellung der porösen Proben als wichtig heraus, um eine ausreichende Formtreue der Bauteile nach dem Sintern zu gewährleisten. Am Beispiel des MIM-Werkzeugs, mit dem gleichzeitig drei Spritzgussteile hergestellt werden konnten (Abbildung 3.10), wird deutlich, dass ein maximaler Einspritzdruck von 1000 bar ausreicht, um eine möglichst hohe Gründichte der Bauteile zu erreichen. Die Gründichte im Vergleich zur maximal erreichbaren, theoretischen Dichte in Abhängigkeit des Einspritzdrucks ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

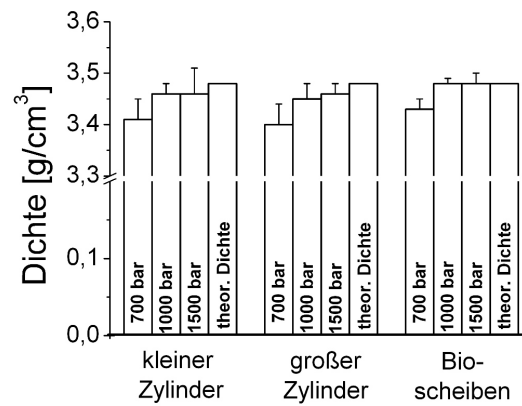


Abbildung 4.23: Einfluss des maximalen Einspritzdrucks auf die Gründichte der Bauteile am Beispiel der MIM-NT2 Proben.

Die weiteren optimierten Parameter für das oben genannte Werkzeug sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Für das Werkzeug zur Herstellung des großen Zylinders (Abbildung 3.9), musste lediglich das Dosiervolumen auf 20 cm³ erhöht werden.

Tabelle 16: Einspritzparameter für die Proben großer/kleiner Zylinder für Druckversuche und Bioscheiben (gleichzeitige Herstellung von drei Grünlingen).

Dosieren			Temperatur					Werkzeug
Schnecken- umfangsge- schwindigkeit [U/min]	Dosier- volumen [cm ³]	Massen- Dekompres- sionsvolumen [cm ³]	Zone				Düse	
			1 [°C]	2 [°C]	3 [°C]	4 [°C]	5 [°C]	
64	17	3	70	105	143	144	145	45

Einspritzen		Nachdruck				
Druck [bar]	Zeit [s]	Druck				Haltezeit gesamt [s]
		1 [bar]	2 [bar]	3 [bar]	4 [bar]	
1000	1,55	800	650	500	100	3,7

Am Beispiel der langen Zylinder sind die unterschiedlichen Prozessschritte in Abbildung 4.24 dargestellt. Der Querschnitt des gesinterten Bauteils (Abbildung 4.24 rechts) macht bereits deutlich, dass trotz der Länge der Probe die Porosität homogen über das Bauteil verteilt ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

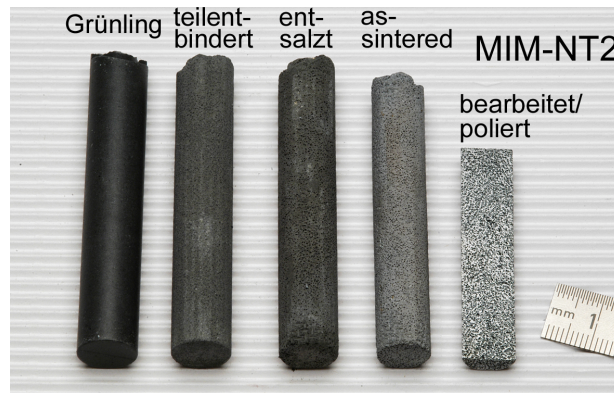


Abbildung 4.24: MIM-NT2 Proben (langer Zylinder) nach unterschiedlichen Prozessschritten.

Alle Proben, die über MIM mit dem Feedstock MIM-NT2 erfolgreich hergestellt werden konnten, sind in Abbildung 4.25 im Grünzustand und nach dem Sintern gezeigt.



Abbildung 4.25: Unterschiedliche MIM-Geometrien im Grünzustand und nach dem Sintern (MIM-NT2).

Am langen MIM-NT2-Zylinder wurde eine Porenanalyse in Abhängigkeit der Probenposition, dargestellt in Abbildung 4.26a, durchgeführt. Trotz der erheblichen Größenunterschiede der Platzhalterpartikel und des NiTi-Pulvers in Kombination mit sehr hohen Einspritzgeschwindigkeiten im MIM-Prozess war die Herstellung von großen Bauteilen mit einer homogenen Porenverteilung möglich. Die bildanalytische Auswertung der Porositäten an den unterschiedlichen Probenpositionen ist in Abbildung 4.26b gezeigt. Es gibt keinen erkennbaren Trend in der Gesamtporosität in Abhängigkeit der Probenposition. Der Mittelwert der Porosität liegt bei 51,5%. Die Standardabweichung über die Probe ist mit 1,9% viel versprechend gering.

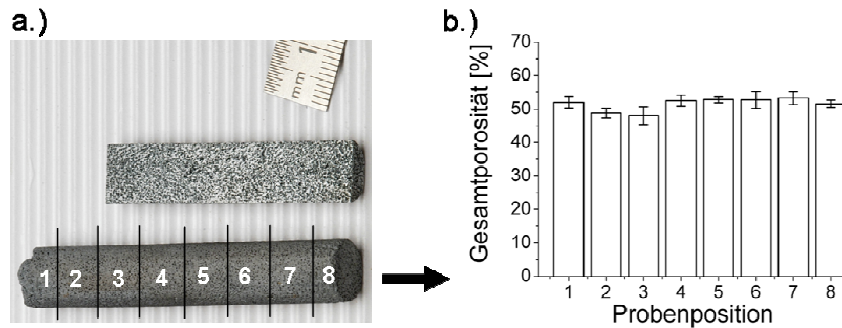


Abbildung 4.26: Porenanalyse am Beispiel eines langen MIM-NT2 Zylinders in Abhängigkeit der Probenposition. a.) Darstellung der unterschiedlichen Probenpositionen. b.) Auswertung der bild-analytischen Porenanalyse des Zylinders in Abhängigkeit der Position (Mittelung über je 5 Bilder).

In Tabelle 17 sind die Formhaltigkeit und die linearen Schrumpfungen der WP-NT2-Bauteile zusammengefasst. Die Formhaltigkeit ist bei allen Bauteilen sehr hoch. Lediglich bei dem langen Zylinder ist sowohl in der Länge als auch im Durchmesser die Standardabweichung $> 1\%$, so dass nicht die MIM-Norm erreicht werden konnte [EPM00], die dem industriellen Standard entspricht. Als Hauptursache wird hierbei zum einen das Problem gesehen, dass durch die schlecht ausgelegte Sollbruchstelle des Bauteils die Länge der Proben nur ungenau zu ermitteln ist. Durch eine liegende Sinterung in Verbindung mit der hohen Sintertemperatur kam es zusätzlich bei einigen wenigen Bauteilen zu einer Abweichung von der Rundheit nach dem Sintern, was die relativ großen Unterschiede in den Durchmessern der untersuchten Proben erklärt.

Die Anisotropie der Schrumpfungen in Durchmesser, Höhe bzw. Länge ist bei den in Tabelle 17 ausgewerteten Bauteilen größer als bei konventionellen MIM-Bauteilen. Die genaue Ursache hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht herausgestellt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Anisotropie aus unterschiedlichen Formfüllungen, teilweise sehr hohen Durchmesser zu Länge bzw. Höhe-Verhältnissen oder unterschiedlichen Auflagepositionen auf den Sinterunterlagen resultiert.

Tabelle 17: Formhaltigkeit und Schrumpfung der MIM-Bauteile MIM-NT2.

Geometrie	Schrumpf \varnothing [%] / Stdw.	Schrumpf h / L [%] / Stdw.	\varnothing gesintert [mm] / Stdw.	h / L gesintert [mm] / Stdw.
Kleiner Zylinder $\varnothing = 6 \text{ mm}$, h = 9 mm (grün)	$8,06 \pm 0,50$ (n = 5)	$9,03 \pm 0,34$ (n = 5)	$5,52 \pm 0,04$ ($\pm 0,66\%$)	$8,18 \pm 0,03$ ($\pm 0,36\%$)
Großer Zylinder $\varnothing = 10 \text{ mm}$, h = 15mm (grün)	$8,10 \pm 0,26$ (n = 5)	$9,16 \pm 0,14$ (n = 5)	$9,19 \pm 0,03$ ($\pm 0,30\%$)	$13,65 \pm 0,03$ ($\pm 0,22\%$)
Bioscheibe $\varnothing = 14,7 \text{ mm}$, h = 2,1mm (grün)	$6,94 \pm 0,13$ (n = 5)	$10,14 \pm 0,39$ (n = 5)	$13,68 \pm 0,02$ ($\pm 0,13\%$)	$1,93 \pm 0,01$ ($\pm 0,43\%$)
Langer Zylinder $\varnothing = 12 \text{ mm}$, L = 65mm (grün)	$9,50 \pm 0,93$ (n = 6)	$7,36 \pm 0,94$ (n = 6)	$10,86 \pm 0,11$ ($\pm 1,05\%$)	$60,20 \pm 0,62$ ($\pm 1,03\%$)

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Volumenschrumpf der Bauteile ist in Tabelle 18 für alle Bauteile der Charge MIM-NT2 zusammengefasst und liegt hier konstant im Bereich von 22-24%. Bei einem Binderanteil von 25 Vol.% bei MIM-NT2 lässt sich der Schrumpf somit sehr gut mit dem Binderverlust und der Verdichtung der Mikroporen erklären. Der im Vergleich zu 25 Vol.% etwas geringere Volumenschrumpf resultiert aus der verbleibenden Mikroporosität in den Bauteilen.

Tabelle 18: Volumenschrumpf der MIM-NT2 Bauteile.

Geometrie	Schrumpf Vol. [%] / Stdw.
Kleiner Zylinder Ø = 6 mm, h = 9 mm (grün)	23,10 ± 0,99 (n = 5)
Großer Zylinder Ø = 10 mm, h = 15mm (grün)	23,28 ± 0,44 (n = 5)
Bioscheibe Ø = 14,7mm, h = 2,1mm (grün)	22,18 ± 0,34 (n = 5)
Langer Zylinder Ø = 12mm, L = 65mm (grün)	24,11 ± 2,26 (n = 6)

Die erfolgreiche Durchführung des MIM-Prozesses wurde an weiteren Feedstockchargen nachgewiesen. Ziel dieser Versuche war die Einstellung einer stufenweisen Gradierung der Porosität. Die Ergebnisse dieser Bauteile sind ausblickend in Kapitel 5.2 diskutiert. Der maximal verspritzbare Platzhalteranteil lag hier bei 60 Vol.% NaCl-400. Bei höheren Platzhalteranteilen kam es hingegen zum Blockieren der MIM-Schnecke, was zum Abbruch des Einspritzzyklus führt. Der geringe Spalt zwischen Düsen Spitze und Absperrventil, der zum Aufdosieren des Feedstocks notwendig ist (Abbildung 3.8), verstopfte bei einem Platzhaltergehalt von 70 Vol.% (355-500 µm) und einem Binderanteil von 25 Vol.% (MIM-NT2-b1). Durch eine Erhöhung des Binderanteils auf 28 Vol.% (MIM-NT2-b2) konnten die Massen zwar verspritzt werden, jedoch kam es in der weiteren Verarbeitung zu einer mangelhaften Formhaltigkeit der Bauteile.

Für Arbeiten mit höheren Platzhaltergehalten an der MIM-Anlage werden verschiedene Ansätze vorgeschlagen:

1. Entwicklung eines höher viskosen Bindersystems, der die Platzhalter-Binder-Separierung zwischen Absperrventil und Düsen Spitze verhindert.
2. Vergrößerung des Spalts (mechanische Bearbeitung des Absperrventils) für hohe Platzhaltergehalte.

Die hier genannten Vorschläge zur Optimierung des MIM-Prozesses für hohe Platzhaltergehalte wurden aus Zeitgründen in der Arbeit nicht mehr angegangen.

4.2 Mikrostruktur, Chemie, Umwandlungsverhalten

Bei der Mikrostrukturanalyse werden zunächst die hergestellten Bauteile hinsichtlich ihrer Porosität charakterisiert. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die Verunreinigungsgehalte und die DSC-Ergebnisse der porösen Proben diskutiert.

4.2.1 Porosität

In Abbildung 4.27 sind beispielhaft lichtmikroskopische Aufnahmen der porösen Proben dargestellt. Die Proben aus Abbildung 4.27a-f wurden alle mit dem Pulver NiTi5 hergestellt. Es wurde hierbei zum einen die Gesamtporosität bei gleicher Porengröße (355-500 μm , Abbildung 4.27a-c) von 30-70% variiert. Zusätzlich konnten Proben der gleichen Gesamtporosität von 50% mit unterschiedlichen Porengrößen (355-500 μm bzw. 125-250 μm , Abbildung 4.27b,d) hergestellt werden. Durch die sphärischen Kochsalzpartikel des EPFL konnte zusätzlich bei gleicher Gesamtporosität unterschiedliche Porenformen (kantig / sphärisch) eingestellt werden (Abbildung 4.27b,e bzw. Abbildung 4.27c-f).

In Abbildung 4.27g-i sind zusätzlich die Mikrostrukturen der 50% porösen Proben aus Titan (WP-Ti-1, Abbildung 4.27g), Ti-6Al-4V (WP-Ti64-1, Abbildung 4.27h) und Ti(Ni,Cu) (WP-NTC, Abbildung 4.27i) dargestellt. Bei den aus dem NiTi5-Pulver (NANOVAL) hergestellten Proben wird erneut die hohe verbleibende Mikroporosität, insbesondere vergleichend zu den Proben der anderen Werkstoffe, deutlich.

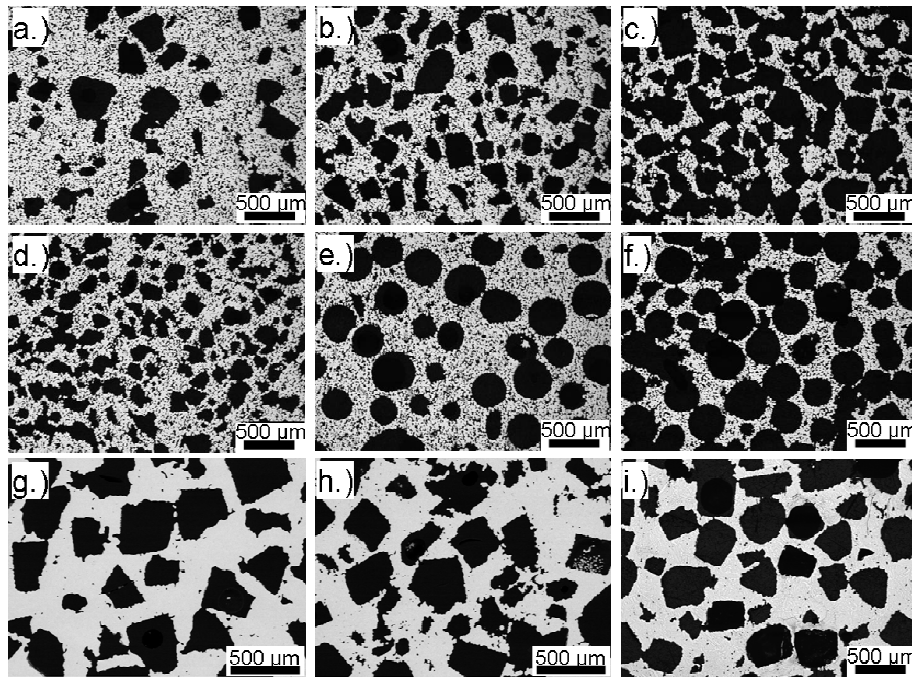


Abbildung 4.27: Schliffbilder der porösen Proben: a.) WP-NT5-b, b.) WP-NT5-c, c.) WP-NT5-e, d.) WP-NT5-f, e.) WP-NT5-h, f.) WP-NT5-i, g.) WP-Ti-1, h.) WP-Ti64-1, i.) WP-NTC.

Abbildung 4.28 zeigt zusätzlich exemplarisch REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Proben WP-NT5-b (30 Vol.% NaCl-355-500), WP-NT5-f (50 Vol.% NaCl-125-250) und WP-NT5-i

4 Ergebnisse und Diskussion

(70 Vol.% NaCl-400). Hierbei werden ebenfalls die sehr unterschiedlich einstellbaren Porenstrukturen deutlich.

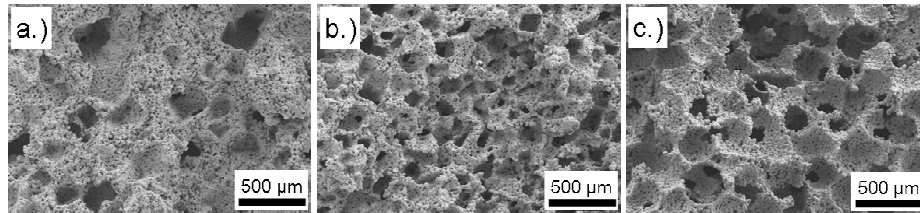


Abbildung 4.28: REM-SE-Aufnahmen von Bruchflächen a.) WP-NT5-b, b.) WP-NT5-f, c.) WP-NT5-i.

Dass die hohe verbleibende Mikroporosität bei der Verwendung des Pulvers NiTi5 hauptsächlich aus der schlechten Verdünnungsqualität resultiert, zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.29. Bei einer gleichen Gesamtporosität (50 Vol.% NaCl-355-500) zeigen die Proben WP-NT4-2 und MIM-NT2 (Abbildung 4.29a,b) trotz einer um 15°C niedrigeren Sinter Temperatur eine deutlich geringere Mikroporosität im Vergleich zur Probe WP-NT5-c (Abbildung 4.29c). Die Proben WP-NT4-2 und MIM-NT2 wurden aus unterschiedlichen TLS-Pulvern der Partikelgrößenfraktion 25-45 µm hergestellt. Die Probe WP-NT5-c mit dem NANOVAL Pulver NiTi5, das hohe Anteile von Hohlkugeln (vgl. Abbildung 4.29c) und Satelliten besitzt, zeigt dagegen eine deutlich schlechtere Sinteraktivität.

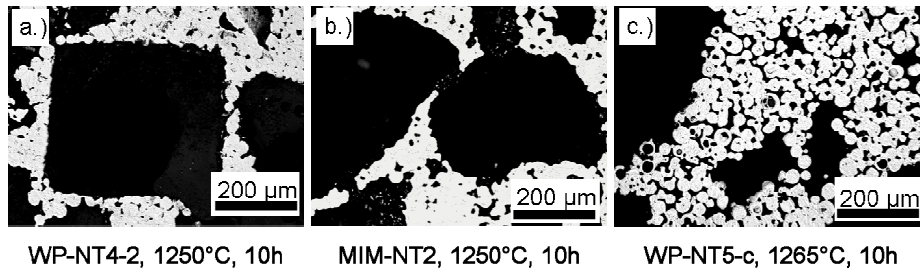


Abbildung 4.29: Lichtmikroskopie - Einfluss des NiTi-Pulvers auf die Sinteraktivität und die Mikroporosität. a.) WP-NT4-2, 1250°C, 10h (TLS Pulver NiTi4), b.) MIM-NT2, 1250°C, 10h (TLS Pulver NiTi2), c.) WP-NT5-c, 1265°C, 10h (NANOVAL Pulver NiTi5).

Ein entscheidender Faktor für die Beurteilung der porösen Bauteile für die Anwendung als Implantatwerkstoff ist die Größe der Porenkanaldurchmesser. Über Hg-Porosimetrie wurden diese Werte in Abhängigkeit der Gesamtporosität (Abbildung 4.30a), der Platzhalterform (Abbildung 4.30b), der Größe der Platzhalterpartikel (Abbildung 4.30c) und des Sintergrads bzw. des porösen Werkstoffs (Abbildung 4.30d) untersucht. Der d_{50} -Wert der Porenkanaldurchmesser steigt bei einer konstanten Platzhaltergröße von 355-500 µm (Abbildung 4.30a) bis zu einem Maximalwert von ca. 100 µm bei einem Platzhalteranteil ≥ 60 Vol.% an. Bei einem Platzhalteranteil von 50 Vol.% (WP-NT5-c) ist die Porosität noch stark

4 Ergebnisse und Diskussion

durch die Mikroporen bestimmt und der d_{50} -Wert erreicht lediglich einen Wert von 34 μm . Die Proben die mit 30 Vol.% Platzhalteranteil hergestellt wurden (WP-NT5b), sind fast ausschließlich durch die Mikroporosität charakterisiert mit einem d_{50} -Wert um 10 μm .

Beim Einfluss der Porenform, Abbildung 4.30b, zeigt sich, dass kantige Platzhalter erwartungsgemäß zu einer höheren Interkonnektion der Poren führen. Der d_{50} -Wert der Probe WP-NT5-e (70 Vol.% NaCl-355-500, kantig) liegt mit ca. 100 μm um fast 50 μm höher als der Wert der Probe WP-NT5-i (70 Vol.% NaCl-400, sphärisch). Letztere Messung ist jedoch aufgrund des starken Anstiegs am Ende der Messung mit Vorsicht zu betrachten, da keine Reproduzierbarkeitsmessung im Rahmen dieser Arbeit möglich war.

Bei unterschiedlichen Platzhaltergrößen (Abbildung 4.30c) ist der d_{50} -Wert der Proben mit der kleineren Platzhalterfraktion (WP-NT5-f, 50 Vol.% NaCl-125-250) sogar leicht erhöht im Vergleich zu der Probe WP-NT5-c (50 Vol.% NaCl-355-500). Kleinere Platzhalterpartikel führen offensichtlich zu einer in Summe vergrößerten Kontaktfläche zwischen den Platzhalterpartikeln. Der d_{90} -Wert ist hingegen bei größeren Platzhalterpartikeln (WP-NT5-c) deutlich höher als bei WP-NT5-f.

Abbildung 4.30d zeigt Messungen an den porösen Titan- und Ti-6Al-4V-Proben vergleichend zu den NiTi-Proben. Die Platzhalteranteile sind bei allen Proben konstant mit 60 Vol.% NaCl-355-500. Die d_{50} -Werte liegen alle im Bereich $> 100 \mu\text{m}$, wobei der höherer Anteil der Mikroporosität bei den NiTi-Proben im Anfangsbereich der Messung deutlich wird und somit der d_{50} -Wert der Probe WP-NT5-d im Vergleich zu den Titan und Ti-6Al-4V-Proben niedriger ist.

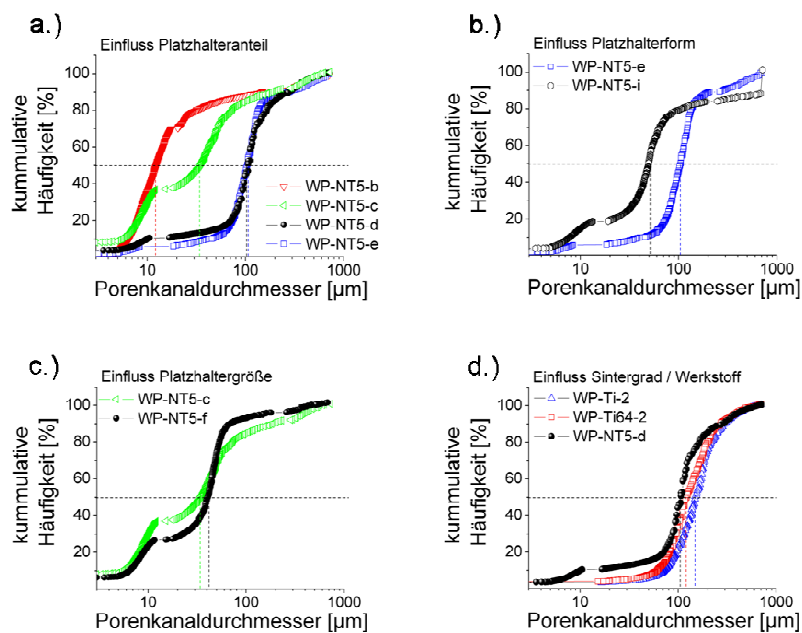


Abbildung 4.30: Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Porenkanaldurchmesser (Hg-Porosimetrie). a.) Einfluss des Platzhalteranteils, b.) Einfluss der Platzhalterform, c.) Einfluss der Platzhaltergröße, d.) Einfluss des Werkstoff und somit des Sintergrads.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die größte Herausforderung bei der Herstellung poröser Formkörper für biomedizinische Anwendungen mit Hilfe der Platzhaltermethode ist der in Abbildung 4.30 detailliert untersuchte Porenkanaldurchmesser. Anders als z.B. bei der Verwendung von Treibmitteln resultiert die interkonnektierende Porosität in erster Linie aus den statistisch verteilt auftretenden Kontaktpunkten der Platzhalterpartikel im Prozess. Die Poren selbst spiegeln direkt die Platzhaltergröße und -form wieder und erreichen auch in dieser Arbeit Größen bis 500 μm . Zum Sicherstellen von Porenkanaldurchmessern, die die Verwendung der Bauteile als Implantatmaterialien zulassen, muss jedoch mindestens eine Gesamtporosität von 60% eingestellt werden.

Ähnliche Erkenntnisse wurden auch von Imwinkelried durch eine empirische Optimierung des Platzhaltergehalts zur Herstellung poröser Ti-Bauteile gewonnen [Imw07]. Ein komplettes Durchwachsen eines Hundeknochens durch ein poröses Ti-Implantat, hergestellt durch die Platzhaltermethode ohne Binder mit spritzigem Metallpulver und Ammoniumhydrogencarbonat als Platzhalter, konnte in einem *in vivo* Experiment nach 12 Wochen nachgewiesen werden (Abbildung 4.31). Das Implantat wurde mit einem Platzhaltergehalt von 60 Vol.% und Platzhaltergrößen von 100-700 μm hergestellt [Ste05].

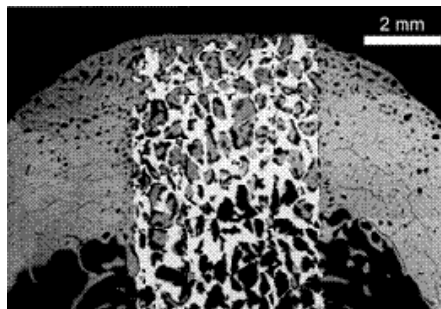


Abbildung 4.31: REM-Aufnahme eines porösen Titanimplantats (weiß), hergestellt über die PH-Methode ohne Binder, das nach 12 Wochen *in vivo* vollständig vom Femur (grau) eines Hundes durchwachsen ist. Das Implantat hat eine Gesamtporosität von 60% einer Porengröße 100-700 μm [Ste05].

Tabelle 19 fasst die Ergebnisse aller Porenanalysen für die hergestellten Proben zusammen. Zusätzlich sind in den letzten beiden Spalten die Porosität und Dichte der Probe angegeben, die für die weiteren Auswertungen und Analysen verwendet wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 19: Porositäten der Proben untersucht nach verschiedenen Methoden.

Probenname	Lichtmikroskopie			Archimedes		Porenkanaldurchmesser, Hg-Porosimetrie [µm]			Werte für Auswertungen ****	
	Makro [%]	Mikro [%]	d ₅₀ [µm] *	Gesamt [%] **	Offen [%] ***	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	Poros [%]	ρ [g/cm ³]
WP-NT2-I	70,5	1,9	235	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	72,4	1,78
WP-NT2-II	58,3	0,2	303	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	58,5	2,68
WP-NT4-1	69,3	1,3	158	70,4	64,4	n.a.	n.a.	n.a.	70,4	1,91
WP-NT4-2	50,2	2,2	241	52,3	45,5	n.a.	n.a.	n.a.	52,3	3,08
WP-NT4-3	70,1	1,8	235	72,6	68,9	n.a.	n.a.	n.a.	72,6	1,77
WP-NT5-a	/	15,1	n.a.	13,4	11,4	n.a.	n.a.	n.a.	13,4	5,59
WP-NT5-b	30,4	9,0	250	39,3	34,4	7	12	149	39,3	3,92
WP-NT5-c	48,3	3,8	228	53,7	49,8	5	34	185	53,7	2,99
WP-NT5-d	59,4	1,9	232	61,8	59,8	10	106	280	61,8	2,46
WP-NT5-e	66,2	1,8	230	67,7	63,1	45	105	286	67,7	2,08
WP-NT5-f	49,1	3,1	169	53,2	48,6	6	40	68	53,2	3,02
WP-NT5-h	48,9	4,1	315	54,3	50,3	7	50	188	54,3	2,95
WP-NT5-i	69,2	1,6	305	71,2	65,8	8	50	500	71,2	1,86
MIM-NT2	49,1	2,2	231	51,4	46,4	n.a.	n.a.	n.a.	51,4	3,13
WP-Ti-1	51,2	0,6	241	51,3	45,7	n.a.	n.a.	n.a.	51,3	2,20
WP-Ti-2	60,3	0,6	232	62,4	55,3	73	149	297	62,4	1,70
WP-Ti64-1	50,8	0,7	235	52,5	46,5	n.a.	n.a.	n.a.	52,5	2,10
WP-Ti64-2	60,2	0,9	242	62,1	54,3	61	124	270	62,1	1,68

n.a. not available; Messwerte nicht vorhanden.

* entspricht der über Lichtmikroskopie ermittelten d₅₀-Werte der Porendurchmesser

** entspricht der an den Pressstempeln geometrisch bestimmten Gesamtporosität

*** offene Porosität, bestimmt über Archimedes nach 1h Kochen in Wasser (vgl. Kapitel 3.2.3)

**** Zusammenfassung der für die weiteren Auswertungen gewählten Gesamtporositäten und sich daraus ergebende Dichten

***** Unerwartet hoher d₉₀-Wert, der wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen ist.

4.2.2 Verunreinigungsgehalte

Die im Folgenden diskutierten porösen Proben wurden alle auf ihre C-, O- und N-Gehalte im Zustand as-sintered untersucht. Durch den Vergleich zu den Ausgangsverunreinigungen des Pulvers lassen sich die Zunahmen absolut und relativ angeben. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Stickstoffgehalte der Proben sind hierbei nicht berücksichtigt, da diese einheitlich für alle Proben im Prozess nicht anstiegen, teilweise der Wert im Vergleich zum Ausgangspulver sogar abnahm.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20: Verunreinigungsgehalte (Sauerstoff und Kohlenstoff) der gesinterten Proben im Vergleich zum Ausgangspulver.

Proben- name	Sauerstoff [Gew. %]				Kohlenstoff [Gew. %]			
	Ausgangs- pulver	Gesinterte Probe	Zunahme abs.* [Gew. %]	rel.** [-]	Ausgangs- pulver	Gesinterte Probe	Zunahme abs.* [Gew. %]	rel.** [-]
PS-NT1-2	0,18	0,22	0,04	1,2	0,1	0,08	-0,02	0,8
PS-NT2-3	0,04	0,09	0,05	2,3	0,03	0,02	-0,01	0,7
PS-NT3-4	0,04	0,11	0,07	2,8	0,02	0,003	-0,017	0,2
WP-NT4-1	0,06	0,17	0,11	2,8	0,03	0,08	0,05	2,7
WP-NT4-2	0,06	0,15	0,09	2,5	0,03	0,06	0,03	2,0
WP-NT4-3	0,06	0,21	0,15	3,5	0,03	0,07	0,04	2,3
WP-NT6-A	0,08	0,19	0,11	2,4	0,06	0,1	0,04	1,7
WP-NT5-a	0,07	0,15	0,08	2,1	0,06	0,1	0,04	1,7
WP-NT5-b	0,07	0,16	0,09	2,3	0,06	0,09	0,03	1,5
WP-NT5-c	0,07	0,16	0,09	2,3	0,06	0,1	0,04	1,7
WP-NT5-d	0,07	0,17	0,1	2,4	0,06	0,09	0,03	1,5
WP-NT5-e	0,07	0,19	0,12	2,7	0,06	0,11	0,05	1,8
WP-NT5-f	0,07	0,17	0,1	2,4	0,06	0,1	0,04	1,7
WP-NT5-h	0,07	0,17	0,1	2,4	0,06	0,09	0,03	1,5
WP-NT5-i	0,07	0,17	0,1	2,4	0,06	0,1	0,04	1,7
MIM-NT2	0,04	0,14	0,1	3,5	0,03	0,04	0,01	1,3
WP-Ti-1	0,26	0,36	0,1	1,4	0,004	0,04	0,036	10,0
WP-Ti-2	0,26	0,64	0,38	2,5	0,004	0,07	0,066	17,5
WP-Ti64-1	0,2	0,31	0,11	1,6	0,006	0,16	0,154	26,7
WP-Ti64-2	0,2	0,55	0,35	2,8	0,006	0,1	0,094	16,7

* Zunahme abs. → absolute Zunahme an C bzw. O der gesinterten Probe im Vergleich zum Pulver:
Verunreinigung gesinterte Probe - Verunreinigung Ausgangspulver

** Zunahme rel. → relative Zunahme an C bzw. O der gesinterten Probe im Vergleich zum Pulver:
Verunreinigung gesinterte Probe / Verunreinigung Ausgangspulver → Faktor

Die Ergebnisse der Analysen der Verunreinigungsgehalte zeigen zunächst, dass bei den Pulverschüttungen, die ohne Binder hergestellt wurden (PS-NT1-2 bis PS-NT3-4), die O-Zunahmen nur sehr gering im Prozess waren und der C-Gehalt für alle Proben sogar sank. Diese Ergebnisse verdeutlichen eine gute Qualität der Ofenatmosphäre allgemein und die richtige Wahl der Sinteratmosphäre (Vakuum), die durch die zusätzliche Verwendung von Gettermaterialien (poröses Titan) die geringen Verunreinigungsgehalte ermöglicht.

Alle NiTi-Proben, die mit einer Pulverfraktion von 25-45 µm und NaCl als Platzhalter hergestellt wurden, zeigen einen reproduzierbar geringen Anstieg des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts. Der absolute Anstieg im Sauerstoffgehalt ist für alle Proben $0,10 \pm 0,01$ Gew.% ($n = 12$ Proben). Der relative Anstieg liegt damit bei $2,6 \pm 0,4$. Beim Kohlenstoff ist der absolute Anstieg für alle NiTi-Proben mit NaCl als Platzhalter $0,04 \pm 0,01$ Gew.% ($n = 12$ Proben), was einem relativen Anstieg von $1,8 \pm 0,4$ entspricht. Die niedrigsten Verunreinigungsgehalte konnten bei den NiTi-Proben mit den MIM-NT2 Proben durch die sehr geringen Verunreinigungsgehalte des TLS-Pulvers NiTi2 erreicht werden.

Bei den porösen, gesinterten Titan und Ti-6Al-4V-Proben konnten ebenfalls sehr gute Verunreinigungsgehalte erreicht werden. Die Kohlenstoffzunahme ist zwar kritisch zu betrachten (Faktor 10-27), jedoch werden durch die geringen Ausgangsverunreinigungen des gasverdünsten Pulvers immer noch akzeptabel niedrige C-Gehalte in den gesinterten, porösen Proben erreicht. Die unverhältnismäßig hohen O-Gehalte der Proben WP-Ti-2 und WP-Ti64-2 sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Sinterofens zurückzuführen. In diesem Zusammenhang war es allgemein günstig, den Ofen vor dem Sinterlauf mit Ti-Gettermaterial auszuheizen, wenn vorher Sinterläufe mit anderen Werkstoffen und Bindersystemen erfolgten. Die Proben WP-Ti-1 und WP-Ti64-1 hingegen erfüllen auf Grund ihrer geringen O- und C-Gehalte die Norm Grade 4 für Titanwerkstoffe. Grade 3 ist durch einen O-Gehalt < 0,35 Gew.% und einen Kohlenstoffgehalt < 0,1 Gew.% definiert und wird knapp verfehlt. Auch diese Norm kann vermutlich durch ein noch reineres Ausgangspulver erreicht werden. Grade 4 definiert sich durch einen O-Gehalt < 0,4 Gew.%.

Die gute Reproduzierbarkeit der Verunreinigungsgehalte schon während der Prozessführung ist für poröses NiTi in Abbildung 4.32 graphisch dargestellt. Der akzeptabel niedrige Anstieg der Verunreinigungsgehalte mit jedem Prozessschritt ist weitgehend unabhängig vom Platzhaltergehalt. Alle Proben wurden mit dem NiTi-Pulver NiTi5 hergestellt. Abbildung 4.32a zeigt den Anstieg des Sauerstoffgehalts, Abbildung 4.32b den Anstieg des Kohlenstoffgehalts für die Prozessschritte Ausgangsmaterial, Pulver, vollständig entbindert (Braunling) und as-sintered.

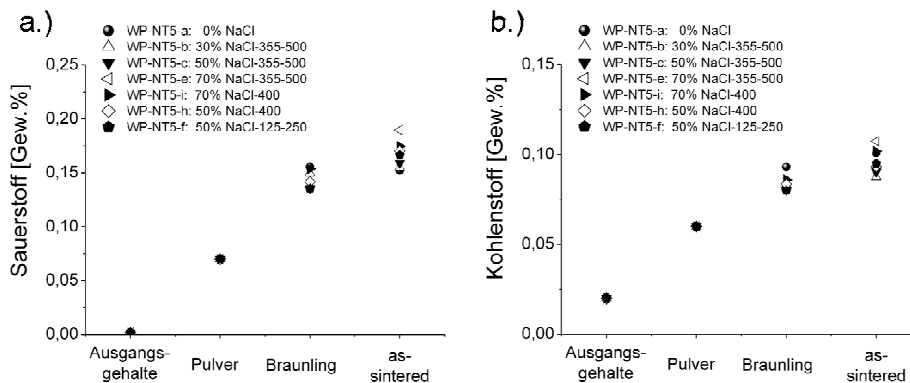


Abbildung 4.32: Entwicklung der O- (a.) und C-Verunreinigung (b.) im Prozess in Abhängigkeit der Gesamtporosität, Porengröße und Porenform.

In Abbildung 4.33 ist der Verlauf der Verunreinigungsgehalte im Prozess für jeweils drei identisch hergestellte NiTi-Proben (MIM-NT2) gezeigt. Der Stickstoffgehalt nimmt, wie am Anfang dieses Kapitels diskutiert, mit jedem Prozessschritt ab. Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt ist bei diesen Messungen zunächst im entbünderten Zustand recht hoch, sinkt jedoch nach dem Sintern auf akzeptabel niedrige Werte von 0,14 Gew.% für Sauerstoff und 0,04 Gew.% für Kohlenstoff. Die geringe Standardabweichung zeigt die gute Reproduzierbarkeit. Dass die Werte nach der vollständigen Entbinderung beim Sintern sogar fallen

4 Ergebnisse und Diskussion

können, ist auf die sehr gute Ofenatmosphäre und eine späte Zersetzung der verbleibenden Binderreste zurückzuführen.

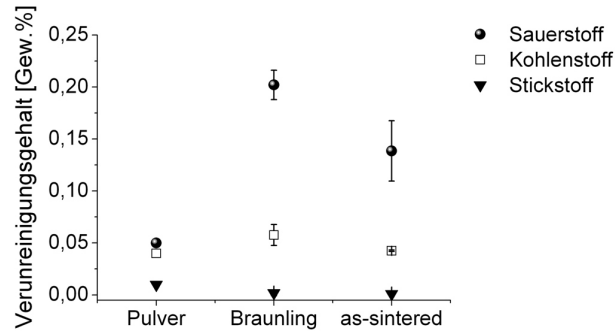


Abbildung 4.33: Entwicklung der Verunreinigungsgehalte im Prozess am Beispiel der Probe MIM-NT2 (Anzahl der Messungen $n = 3$).

4.2.3 DSC

Zur Herstellung der porösen NiTi-Proben wurde mit drei unterschiedlichen Pulvern gearbeitet. Diese unterscheiden sich gering in ihrem Ni-Gehalt, was zu einer starken Änderung der Umwandlungstemperaturen führt [Kha02]. Die DSC-Kurven der verwendeten Pulver NiTi2, NiTi5 und NiTi4 sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Mit steigendem Ni-Gehalt werden die Phasenumwandlungstemperaturen zu tieferen Temperaturen verschoben. Dadurch kommt es bei einer Temperatur von 37°C, bei der die Druckversuche durchgeführt wurden, zu verschiedenen Phasenzusammensetzungen des NiTi.

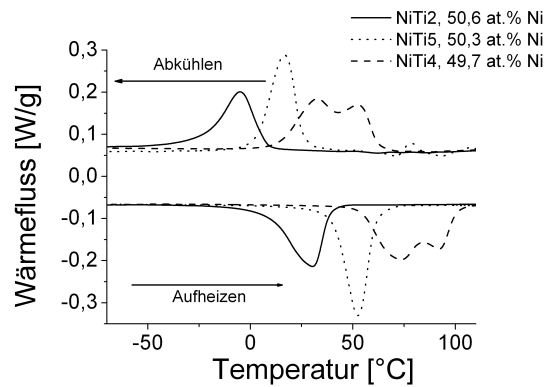


Abbildung 4.34: DSC-Analysen der Ausgangspulver, gesichtet auf 25-45 µm, mit unterschiedlichen Ni-Gehalten (NiTi2, NiTi5 und NiTi4).

Die gesinterten Proben nehmen in der Prozesskette zur Herstellung hochporöser Bauteile Kohlenstoff und Sauerstoff auf. Diese werden bevorzugt in Ti-reichen Phasen wie $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ und TiC gebunden. Dadurch wird die NiTi-Matrix an Ti abgereichert und die Umwandlungstemperaturen der gesinterten Proben sind im Vergleich zum Ausgangspulver zu tieferen Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung der Phasenumwandlungstemperaturen ist in Abbildung 4.35 am Beispiel der Proben WP-NT4-2, WP-NT5-c und MIM-NT2 (Abbildung 4.35a,b,c - jeweils 50 Vol.% Platzhalteranteil, 355-500 μm) im Vergleich zu den entsprechenden Ausgangspulvern (Abbildung 4.35d,e,f) gezeigt.

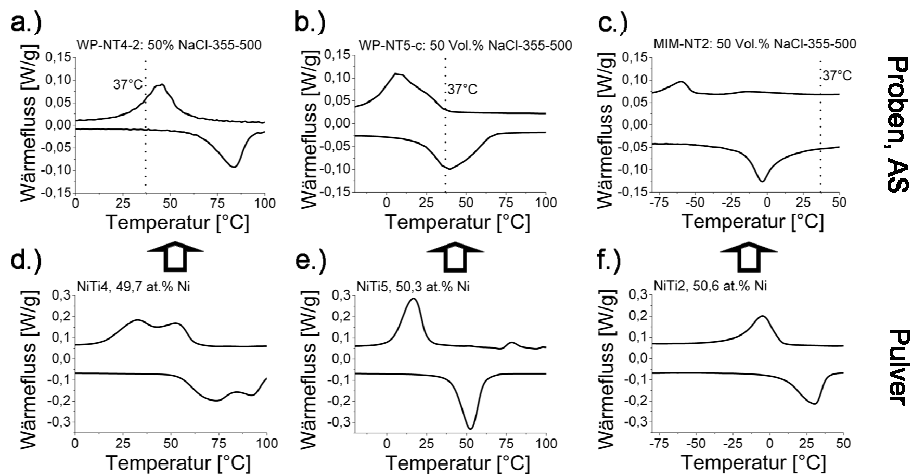


Abbildung 4.35: Vergleich der DSC-Analysen der Ausgangspulver (d., e., f.) mit dem Umwandlungsverhalten der gesinterten Proben (a., b., c.).

Durch zusätzliche Wärmebehandlungen können bei den Ni-reichen Proben die bei der Abkühlung von der Sintertemperatur gebildeten Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen gelöst (Lösungsglügen bei 900°C, 1h) und diese bei geeigneten Temperaturen und Haltezeiten anschließend wieder gezielt ausgeschieden werden (450°C, 1h). In Abbildung 4.36a ist zunächst die DSC-Kurve der MIM-NT2-Probe as-sintered gezeigt (Pulver NiTi2: 50,6 at.% Ni). Durch einen Wärmebehandlungsschritt bei 900°C für 1h (Abbildung 4.36b) werden die sich bei der natürlichen Ofenabkühlung bildenden Ni_4Ti_3 -Phasen in Lösung gebracht. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung des Ni-Gehalts in der NiTi-Matrix und die Umwandlungstemperaturen werden zu tieferen Temperaturen verschoben. In einem zusätzlichem Wärmebehandlungsschritt (450°C, 1h, Abbildung 4.36c) werden die Ni_4Ti_3 -Phasen wieder definiert ausgeschieden. Es kommt zu einer deutlichen Ausbildung des so genannten R-Phasenpeaks, der die mechanischen Eigenschaften des Materials deutlich beeinflusst (vgl. Kapitel 2.1).

4 Ergebnisse und Diskussion

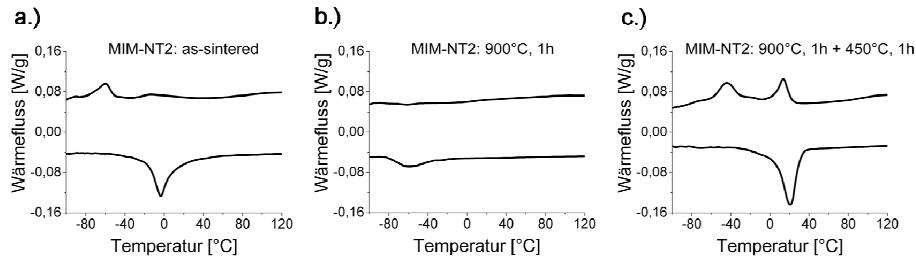


Abbildung 4.36: Einfluss von Wärmebehandlungen auf das Umwandlungsverhalten der Ni-reichen Proben MIM-NT2 (NiTi₂: 50,6 at.% Ni). a.) as-sintered, b.) 900°C 1h, c.) 900°C 1h + 450°C, 1h.

Der gleiche Prozess und dessen Auswirkung auf die Phasenumwandlungstemperaturen ist für die Proben WP-NT5-h (Pulver NiTi₅: 50,3 at.% Ni) in Abbildung 4.37 dargestellt. Auch hier ist die deutliche Ausbildung eines R-Phasenpeaks in Abbildung 4.37c zu erkennen, der bei den Proben as-sintered (Abbildung 4.37a) nur zu einer Verbreiterung des Umwandlungspeaks führt.

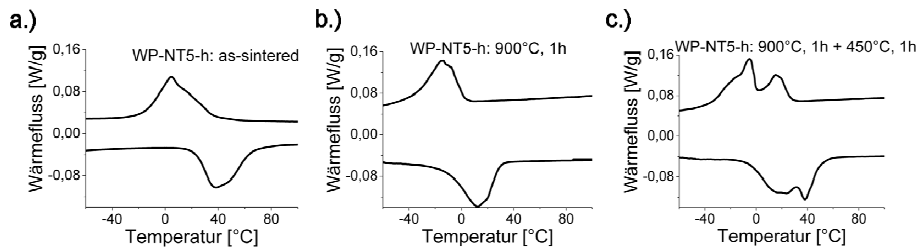


Abbildung 4.37: Einfluss von Wärmebehandlungen auf das Umwandlungsverhalten der Ni-reichen Proben am Beispiel von WP-NT5-h (NiTi₅: 50,3 at.% Ni). a.) as-sintered, b.) 900°C 1h, c.) 900°C 1h + 450°C, 1h.

Der Einfluss des Herstellungsprozesses auf das Phasenumwandlungsverhalten der porösen Proben ist am Beispiel der Proben, die mit dem Pulver NiTi₅ (50,3 at.% Ni) hergestellt wurden, in Abbildung 4.38 gezeigt. Alle Proben zeigen trotz unterschiedlicher Prozessparameter augenscheinlich sehr gut vergleichbare Umwandlungstemperaturen. Die M_P -Temperaturen liegen bei 6,7°C mit einer hohen Standardabweichung von 5,4°C für alle Messungen aus Abbildung 4.38. Die A_P -Temperaturen haben einen Mittelwert von 34,9°C bei einer Standardabweichung von 9°C. Die Standardabweichungen der Umwandlungstemperaturen sind somit für die porösen Proben recht hoch. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei Ni-reichem NiTi bereits eine Verschiebung des Ni:Ti-Verhältnisses von nur 0,1 at.% eine Änderung der Phasenumwandlungstemperaturen von 10°C bedingt [Kha02]. Eine noch höhere Reproduzierbarkeit in der Zusammensetzung der NiTi-Matrix ist in der pulvermetallurgischen Prozessführung allgemein nur sehr schwierig zu erreichen. Bereits geringe Unterschiede in den Verunreinigungsgehalten (Tabelle 20) verschieben die Umwandlungstemperaturen auf Grund der Bildung von Ti-reichen Fremdphasen zu tieferen Werten. Bei porösen NiTi-Proben ist zusätzlich

noch deren unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten während der Ofenabkühlung zu berücksichtigen. Proben höherer Porosität und somit einer höheren spezifischen Oberfläche kühlen im Vergleich zu dichteren Proben schneller ab. Dadurch kommt es auch zu leicht unterschiedlichen Ausscheidungszuständen der Phase Ni_4Ti_3 . Bei dichteren Proben und somit längeren Abkühlzeiten kann sich vermehrt Ni_4Ti_3 bilden. Die aufgeweiteten Peaks, insbesondere der Proben geringer Porosität aus Abbildung 4.38, deuten in diesem Zusammenhang die R-Phasenpeaks an.

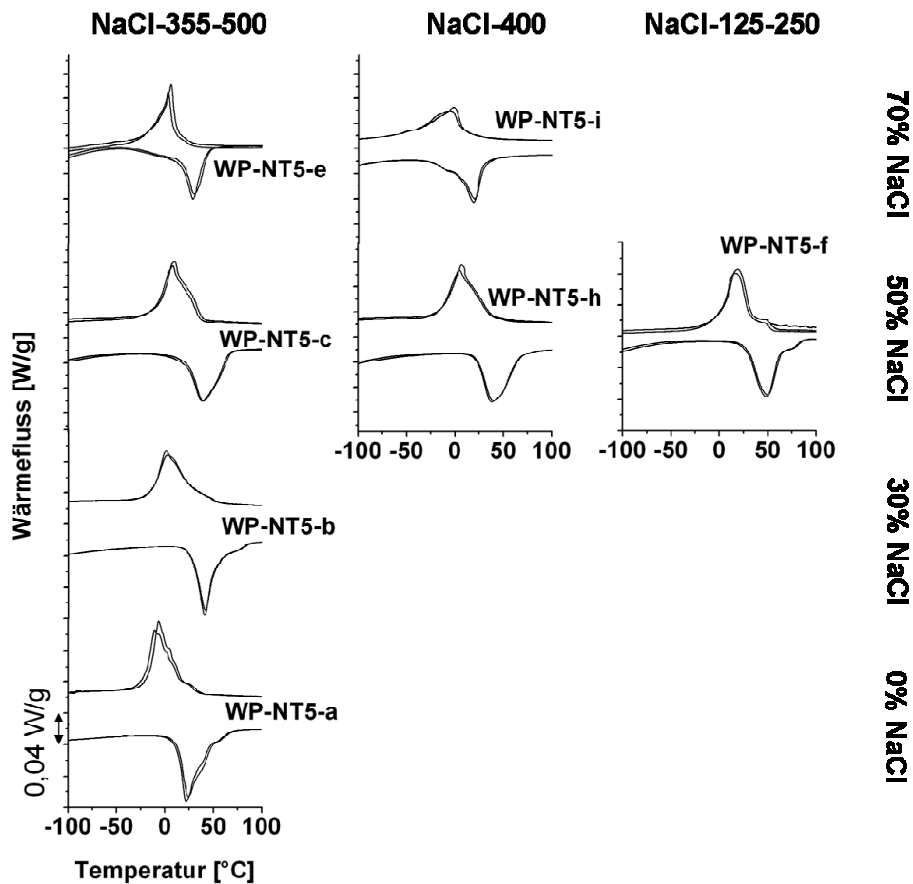


Abbildung 4.38: Einfluss der Porosität auf das Umwandungsverhalten der porösen Proben, hergestellt mit dem Pulver NiTi5 (50,3 at.% Ni).

Zusammenfassend gilt, dass bei den über Spritzguss mit Platzhalter hergestellten porösen NiTi -Proben die Phasenumwandlungstemperaturen über das $\text{Ni}:\text{Ti}$ -Verhältnis im Ausgangspulver eingestellt werden können. Durch die pulvermetallurgische Prozessführung kommt es durch die Aufnahme von O und C auch hier zu bekannten Verschiebungen der Phasenumwandlungs-

4 Ergebnisse und Diskussion

temperaturen zu niedrigeren Werten [Men06, Men08b]. Dies ist jedoch bei Verwendung der gleichen Pulvercharge mit guter Genauigkeit reproduzierbar und kann so durch gezieltes Aufgliedern des Ausgangspulvers ausgeglichen werden.

4.3 Mechanische Eigenschaften

Alle im Folgenden gezeigten Druckversuche erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 37°C (Körpertemperatur) mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min. Bei einer Veränderung dieser Versuchsbedingungen werden in den Diagrammen die Messtemperatur und die Verformungsgeschwindigkeit explizit genannt.

4.3.1 Statische Druckversuche

Bei den statischen Druckversuchen wurden die porösen Proben weggeregelt bis $\geq 50\%$ gestaucht. Abbildung 4.39 zeigt zunächst den Einfluss der unterschiedlichen Werkstoffe mit gleicher Porosität (50 Vol.% NaCl-355-500) auf das Verformungsverhalten. In Abbildung 4.39 ist der Vergleich der Stauchungskurven von Ti-6Al-4V (WP-Ti64-1), Titan (WP-Ti-1) und NiTi (MIM-NT2) gezeigt. Die Proben werden zunächst bis zum Erreichen der Fließgrenze elastisch verformt. Anschließend setzt die Verdichtung der porösen Proben ein. Es kommt hierbei zu einer Ausbildung eines Spannungsplateaus, bei dem die Stege der porösen Proben plastisch deformiert werden. Nach einer nahezu vollständigen Verdichtung der Proben kommt es zu einem erneuten Spannungsanstieg. Beim porösen NiTi wird dieser für poröse Metalle typische Kurvenverlauf [Gib97, Imw07, Sch08] von der Pseudoelastizität überlagert.

Die Probe WP-Ti64-1 zeigt durch die höchste Festigkeit des Bulkmaterials die höchste Plateauspannung und somit auch einen maximalen σ_{50} -Wert von 800 MPa. Die Titan Probe WP-Ti-1 kann bereits bei geringeren Spannungen verdichtet werden und für eine Stauchung um 50% wird eine Spannung von 580 MPa benötigt. Den flachsten Kurvenverlauf zeigt die Probe MIM-NT2 mit einem σ_{50} -Wert von lediglich 415 MPa. Auch setzt die Verdichtung dieser Proben scheinbar später ein, da das Spannungsplateau bis 50% Stauchung nahezu konstant ansteigt. Für den Kurvenverlauf ist die Überlagerung der pseudoelastischen Eigenschaften mit dem konventionellen Verformungsverhalten hochporöser Metalle verantwortlich, was in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert wird.

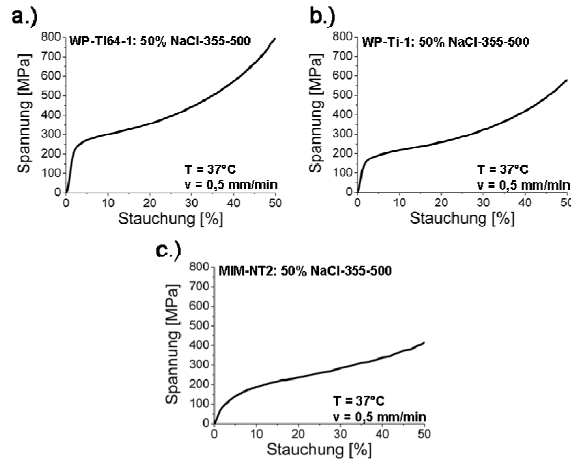


Abbildung 4.39: Vergleich des Verformungsverhaltens unter Druck der Werkstoffe Ti-6Al-4V, Titan und NiTi gleicher Porosität und Porengröße (50 Vol.% NaCl-355-500). a.) WP-Ti64-1, b.) WP-Ti-1, c.) MIM-NT2.

Der Einfluss des Ni-Gehalts auf das Stauchungsverhalten der porösen NiTi-Proben bei konstanter Porosität und Temperatur ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Der geringere E-Modul der Probe WP-NT4-2 wird im Vergleich zu den Proben WP-NT5-c und MIM-NT2 deutlich. Die Probe WP-NT4-2 zeigt zusätzlich einen relativ homogenen Anstieg ohne deutliche Ausbildung eines Plateaus. Der Kurvenverlauf deutet an, dass die Probe WP-NT4-2 bei 37°C fast ausschließlich martensitisch ist. Die Probe WP-NT5-c hingegen ist in einem intermediären Zustand mit sowohl martensitischen als auch austenitischen Anteilen. Die Probe MIM-NT2 ist bei 37°C fast ausschließlich austenitisch. Die Ergebnisse korrelieren mit den DSC-Messungen aus Abbildung 4.35. Deutlicher und einfacher verständlich wird der Einfluss der Umwandlungstemperaturen auf das Stauchungsverhalten, wenn die Proben, wie in Kapitel 4.3.3, nach definierten Vorstauchungen wieder entlastet werden. Die pseudoelastischen und 1-Wege-Eigenschaften können dadurch unmittelbar analysiert und diskutiert werden.

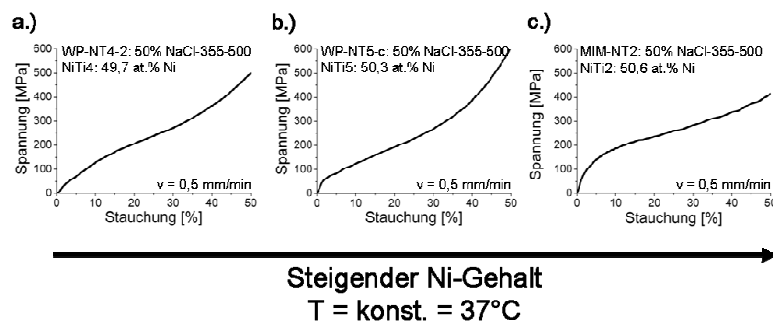


Abbildung 4.40: Einfluss des Ni-Gehalts auf das Druckverhalten poröser NiTi-Proben mit der gleichen Porosität und der gleichen Porengröße (50 Vol.% NaCl-355-500) bei einer konstanten Temperatur von 37°C . a.) WP-NT4-2, b.) WP-NT5-c, c.) MIM-NT2.

4 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.41 ist der Einfluss der Porenform auf das Verformungsverhalten der porösen NiTi-Proben dargestellt. Abbildung 4.41a vergleicht die Stauchung der Probe WP-NT5-h (50 Vol.% NaCl-400, sphärisch) mit WP-NT5-c (50 Vol.% NaCl-355-500, kantig). In Abbildung 4.41b sind die Stauchungsversuche der Proben WP-NT5-i (70 Vol.% NaCl-355-500, kantig) und WP-NT5-e (70 Vol.% NaCl-400, sphärisch) gegenübergestellt. In beiden Fällen wird deutlich, dass die Porenform keinen signifikanten Einfluss auf das statische Druckverhalten der porösen NiTi-Proben hat. Die geringen Unterschiede, insbesondere im Fall der 70% porösen Proben (Abbildung 4.41b), zu hohen Stauchungen hin, sind wahrscheinlich auf geringe Porositätsunterschiede der Proben, nicht jedoch auf die Porenform zurückzuführen. Vergleichbare Ergebnisse für poröses Aluminium wurden von Goodall et al. 2007 vorgestellt [Goo07].

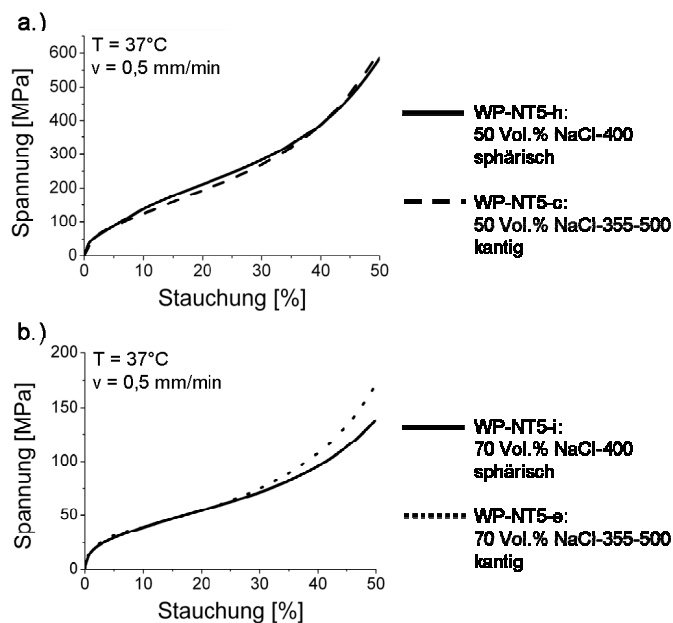


Abbildung 4.41: Einfluss der Porenform auf das Druckverhalten von porösem NiTi am Beispiel der Proben: a.) WP-NT5-h und WP-NT5-c und b.) WP-NT5-i und WP-NT5-e bei 37°C .

In Abbildung 4.42 ist der Einfluss der Porengröße auf das Stauchungsverhalten der porösen NiTi-Proben dargestellt. Abbildung 4.42a vergleicht die Probe WP-NT5-f (50 Vol.% NaCl-125-250) mit der Probe WP-NT5-c (50 Vol.% NaCl-355-500). In Abbildung 4.42b sind die Stauchungskurven der Proben WP-NT4-3 (70 Vol.% NaCl-355-500) mit denen der Proben WP-NT4-1 (70 Vol.% NaCl-125-250) verglichen. Auch die Porengröße hat keinen signifikanten Einfluss auf das Stauchungsverhalten der porösen NiTi-Proben. Für andere Werkstoffe ist der geringe bis fehlende Einfluss der Porengröße und -form auf das Stauchungsverhalten poröser metallischer Strukturen bei einer konstanten Gesamtporosität bekannt [Goo07]. Im Bereich des porösen NiTi wird dies bisher in der Literatur nicht direkt beschrieben.

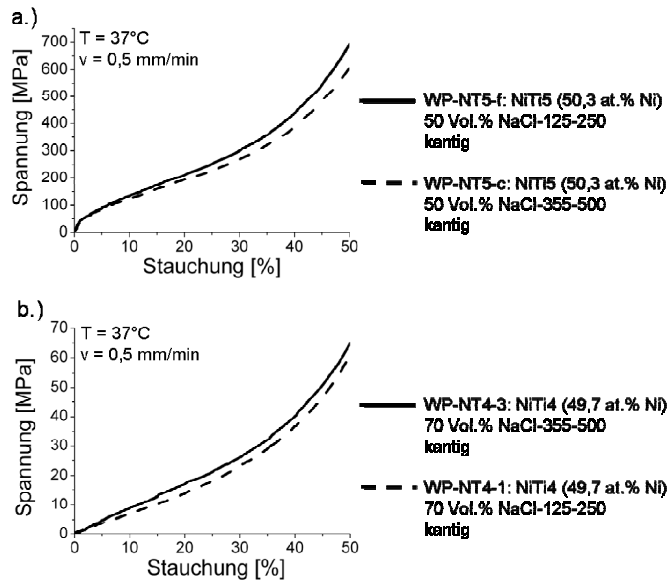


Abbildung 4.42: Einfluss der Porengröße auf das Druckverhalten von porösem NiTi am Beispiel der Proben: a.) WP-NT5-f und WP-NT5-c und b.) WP-NT4-3 und WP-NT4-1 bei 37°C .

Der Einfluss der Gesamtporosität auf das Stauchungsverhalten von porösem NiTi ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Bei den hier untersuchten Proben WP-NT5-b bis WP-NT5-e wurde sukzessiv der Platzhaltergehalt (30 Vol.%, 50 Vol.%, 60 Vol.%, 70 Vol.%) bei gleich bleibender Größe (NaCl-355-500) erhöht. Der E-Modul, die Plateauspannung und somit der σ_{25} - und der σ_{50} -Wert fallen mit ansteigender Porosität deutlich. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.43 zeigen, dass durch die Gesamtporosität erwartungsgemäß die mechanischen Eigenschaften des porösen NiTi unmittelbar beeinflusst werden. Eine quantitative Auswertung der Ergebnisse und eine Darstellung des Zusammenhangs der Dichte der Materialien auf die Kenngrößen σ_{25} und E-Modul folgen im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

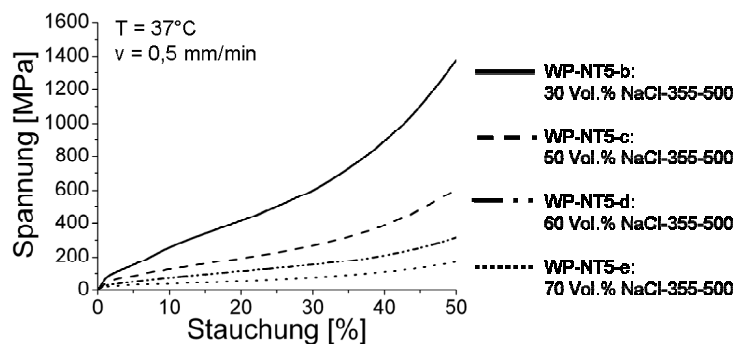


Abbildung 4.43: Einfluss der Gesamtporosität der porösen NiTi-Proben (alle NiTi5, NaCl-355-500) auf das Verformungsverhalten unter Druck bei 37°C .

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 21 fasst die mechanischen Eigenschaften der im statischen Druckversuch untersuchten Proben zusammen. Neben den Kenngrößen E-Modul, σ_{25} und σ_{50} sind zusätzlich die absorbierten Energien und deren Effizienzen aufgeführt. Die Tabelle verdeutlicht, dass durch die gezielte Einstellung der Herstellungsparameter (Porosität, Ni-Gehalt des NiTi und Vergleichswerkstoffe) ein breites Spektrum an unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften eingestellt werden kann. Die σ_{25} -Werte lagen im Bereich von 20-500 MPa, die σ_{50} -Werte im Bereich von 60-1400 MPa und die E-Moduli im Bereich von 0,9-25 GPa. Die maximal erreichten absorbierten Energien lagen bei einer Stauchung von 25% bei 72 MJ/m³ für NiTi und 76 MJ/m³ für Ti-6Al-4V bei Stauchungen um 25%. Die hierbei maximalen Effizienzen zeigten die Proben MIM-NT2 für NiTi mit 72% und WP-Ti64-2 mit 84%. Bei einer Stauchung von 50% können Energien bis 284 MJ/m³ absorbiert werden. Die maximale Effizienz der Energieabsorption zeigte hierbei die Probe MIM-NT2 mit 62% bei einer absorbierten Energie von 128 MJ/m³.

Eine weiterführende Diskussion, insbesondere der in Tabelle 21 genannten Energieabsorptionen, erfolgt zusammenfassend in Kapitel 4.6.

Tabelle 21: Zusammenfassung der mechanische Eigenschaften der im statischen Druckversuch untersuchten Proben.

Probenname	Platzhalter	PH-Anteil [Vol. %]	E-Modul [GPa]	σ_{25} [MPa]	σ_{50} [MPa]	Abs. Energie / Effizienz bei ϵ_{25} [MJ/m ³] / [%]	Abs. Energie / Effizienz bei ϵ_{50} [MJ/m ³] / [%]
WP-NT4-1	125-250	70	0,9	18	61	2 / 44	11 / 36
WP-NT4-2	355-500	50	5,2	239	499	35 / 59	122 / 49
WP-NT4-3	355-500	70	0,9	21	65	3 / 57	12 / 37
WP-NT5-b	355-500	30	14,7	499	1374	72 / 58	284 / 41
WP-NT5-c	355-500	50	6,6	228	607	35 / 61	128 / 42
WP-NT5-d	355-500	60	3,5	134	316	20 / 60	71 / 45
WP-NT5-e	355-500	70	1,8	66	172	11 / 67	37 / 43
WP-NT5-f	125-250	50	6,8	251	693	38 / 61	143 / 41
WP-NT5-h	~400	50	6,1	245	586	38 / 62	132 / 45
WP-NT5-i	~400	70	1,8	63	138	10 / 63	33 / 48
MIM-NT2	355-500	50	6,5	261	415	47 / 72	128 / 62
WP-Ti-1	355-500	50	22,5	287	580	55 / 77	156 / 54
WP-Ti-2	355-500	60	12,5	185	345	36 / 78	96 / 56
WP-Ti64-1	355-500	50	24,8	398	800	76 / 76	214 / 54
WP-Ti64-2	355-500	60	14,4	219	405	46 / 84	119 / 59

Ein Gesetz, das vereinfacht die Abhängigkeit des E-Moduls von der Dichte/Porosität für offenporöse Körper beschreibt, wurde von Gibson und Ashby hergeleitet [Gib97]:

$$E^* = E_s \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^n \quad (4.1).$$

4 Ergebnisse und Diskussion

Vereinfacht wird hierfür bei der Stauchung von porösen Formkörpern von einer isotropen Stapelung kubischer Zellen mit einer konstanten Zelllänge L und quadratischen Querschnitten der Stege mit der Kantenlänge t ausgegangen (vgl. Abbildung 4.44) [Gib97]. Die relative Dichte der Zelle, ρ^*/ρ_s , und das zweite Flächenmoment (Flächenträgheitsmoment) eines angehörigen Elements, I , sind proportional zu t und L gemäß:

$$\frac{\rho^*}{\rho_{th.}} \propto \left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (4.2).$$

bzw.

$$I \propto t^4 \quad (4.3).$$

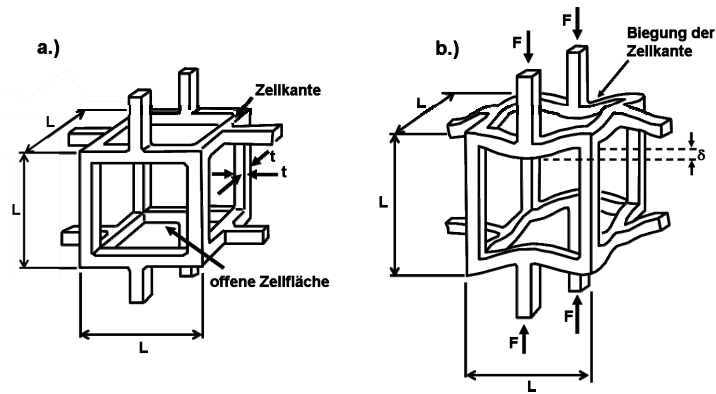


Abbildung 4.44: a.) Kubisches Modell eines offenporösen Körpers der Kantenlänge L und des Kantenquerschnitts t . b.) Durchbiegung der Zellstege während einer linear-elastischen Deformation [Gib97].

Liegt eine uniaxiale Spannung an, so dass jede Zellkante eine Kraft F überträgt, ist die linear-elastische Reaktion der gesamten Struktur proportional zu $FL^3 / E_s I$, mit E_s als E-Modul des dichten Festkörpers. Hierbei gilt, dass

$$F \propto \sigma L^2 \quad (4.4).$$

und

$$\varepsilon \propto \frac{\delta}{L} \quad (4.5).$$

4 Ergebnisse und Diskussion

mit δ ebenfalls proportional zu $FL^3 / E_s I$. Hieraus folgt, dass der E-Modul der beschriebenen offenporösen Struktur gegeben ist durch:

$$\begin{aligned}
 E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} &= C_1 \left(\frac{\frac{F}{L^2}}{\frac{FL^2}{E_s I}} \right) = C_1 \left(E_s I \cdot \frac{1}{L^4} \right) \\
 &= C_1 \left(E_s t^4 \cdot \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \cdot \frac{1}{t^4} \right) \\
 \Rightarrow \frac{E^*}{E_s} &= C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Mit $C_1 = 1$ ergibt sich die zu Beginn beschriebene Gleichung (4.1) mit $n = 2$. Allgemein gilt für dieses Modell, dass es die komplexe poröse Zellstruktur pulvermetallurgisch hergestellter Formkörper nicht widerspiegelt und somit Abweichungen von n zwangsläufig auftreten. Die Werte von E-Modul und σ_{25} der porösen Proben WP-NT5-b bis WP-NT5-i sind in Abbildung 4.45 gegen ihre Dichten doppeltlogarithmisch aufgetragen. Der best-fit der Kurve kann nach dem Gesetz von Ashby und Gibson mit einem Wert von $C = 70$ GPa und $n = 3,1$ für den E-Modul erreicht werden (Abbildung 4.45a). Wird der Wert $n = 3,1$ für σ_{25} übernommen, ergibt sich durch Extrapolation auf die theoretische Dichte ($6,4 \text{ g/cm}^3$) ein Wert von 2500 MPa für C (Abbildung 4.45b). Zur Überprüfung der Extrapolation wurden Druckversuche an dichten Referenzproben, die aus dem gleichen Pulver NiTi5 durch HIP hergestellt wurden, durchgeführt. Bei 37°C ergaben sich hierbei Werte von 51 GPa (E-Modul) bzw. 2370 MPa (σ_{25}). Diese Werte weichen somit von den theoretisch ermittelten Werten ab. Ursache hierfür wird die geringere O- und C-Verunreinigung der HIP-Proben sein, die ohne Binder hergestellt werden können. Dadurch kommt es zu leichten Verschiebungen der Umwandlungstemperaturen und somit auch zu anderen Verformungsverhalten.

Die Abweichung des Exponenten von $n = 2$ aus dem vorgestellten Modell von Gibson und Ashby [Gib97] kann mehrere Gründe haben:

- Das Modell geht von einer kubischen, isotropen Porenstruktur aus, die im Fall des pulvermetallurgischen, mit Platzhalter hergestellten NiTi nicht gegeben ist.
- Das Modell bezieht sich auf Metallschäume einer relativen Dichte $< 30\%$, wohingegen die untersuchten porösen NiTi-Proben relative Dichten im Bereich von $30\text{-}60\%$ hatten.
- Die Überlagerungen der Formgedächtniseigenschaften mit den Eigenschaften poröser Schäume kann zusätzlich zu einer Änderung des Exponenten $n = 2$ führen.

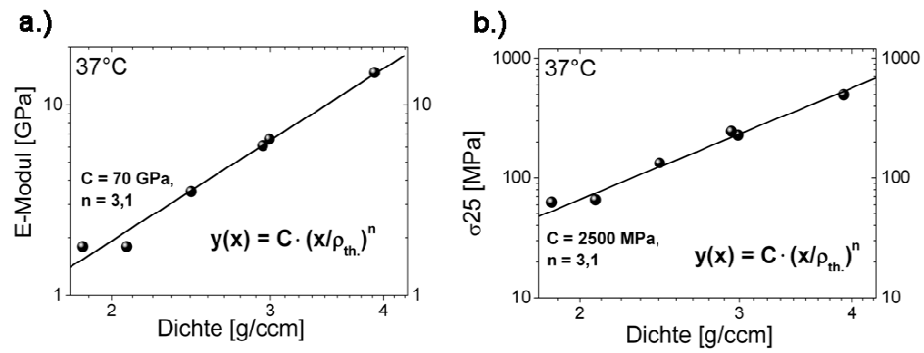


Abbildung 4.45: Abhängigkeit des E-Moduls (a.) und von σ_{25} (b.) von der Dichte der porösen NiTi-Proben in einer doppeltlogarithmischen Darstellung (Probenserie WP-NT5-b bis WP-NT5-i).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.3.2 1-Wege-Effekt

Die Ausprägung des 1-Wege-Effekts (1WE) in Abhängigkeit der Porosität wurde an den Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c und WP-NT5-e untersucht. Um eine vollständige Martensitumwandlung sicherzustellen, wurden die Messungen bei $T = -20^\circ\text{C}$ ($< M_F$) durchgeführt. Der Nachweis des 1WE erfolgte durch Erhitzen auf $T = 100^\circ\text{C}$ ($> A_F$) mit einer anschließenden Abkühlung auf RT. Abbildung 4.46 zeigt die Messungen (Abbildung 4.46a,b) und deren Auswertung (Abbildung 4.46c,d, vgl. hierfür Abbildung 3.19) für eine Probe der Serie WP-NT5-b. Es wird deutlich, dass bis zu hohen Stauchungen hohe Formrückgänge der Probe auftreten. Bis zu Stauchungen von 15% ist der Anteil des 1WE dominierend (Abbildung 4.46c), danach steigt erwartungsgemäß der Anteil der plastischen Verformung deutlich an. Trotz der zunehmenden plastischen Verformung des Materials wurde selbst nach einer Gesamtstauchung von 50% der Probe noch ein reversibler Formrückgang von 5,5% beobachtet, der auf den 1WE des Materials zurückzuführen ist.

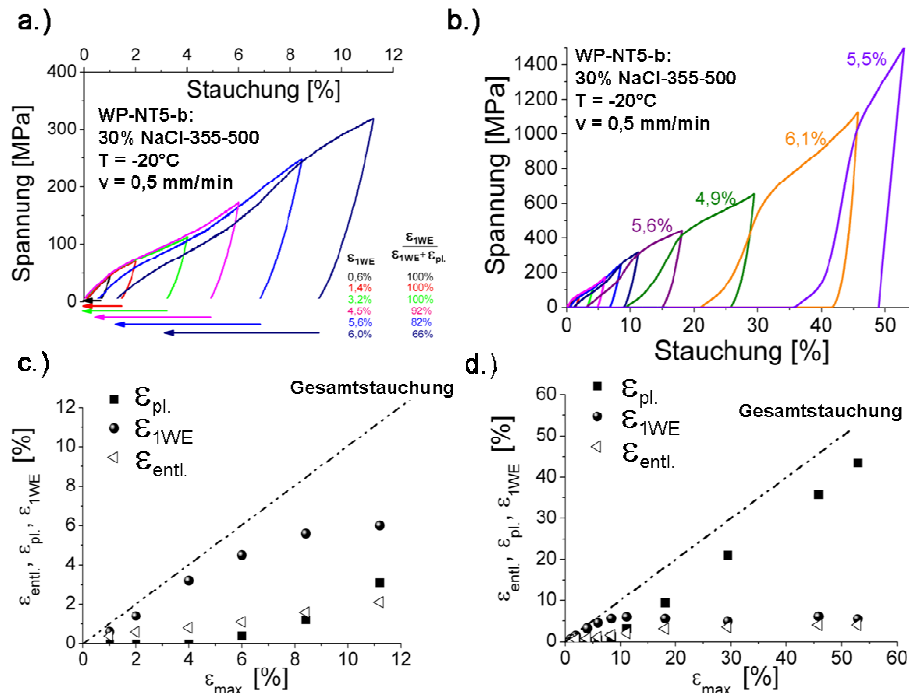


Abbildung 4.46: Darstellung des 1WE der Probe WP-NT5-b. a.) Stauchung bis ca. 12% bei -20°C mit Darstellung des Formrückgangs beim anschließenden Erhitzen auf $T > A_F$. b.) Stauchung bis 50% bei -20°C mit Darstellung des 1WE-Formrückgangs. c.) Auswertung der Ergebnisse aus a.) d.) Auswertung der Ergebnisse aus b.)

Bei der Probe WP-NT5-c zeigte sich ebenfalls bis zu hohen Stauchungen eine reversible Rückverformung durch den 1WE. Auch hier ist der Formrückgang durch den 1WE bis 15%

4 Ergebnisse und Diskussion

Stauchung dominierend. Nach einer Gesamtstauchung von 50% lag der Anteil der Formänderung resultierend aus dem 1WE bei einem sehr hohen Wert von 7,5%. Der Maximalwert für ε_{1WE} von 10,6% wurde bei einer Gesamtstauchung der Probe um 40% ermittelt. Da dieser Wert sogar über dem theoretisch maximalen Wert von 8,4% für dichtes polykristallines NiTi liegt [Miy95], werden diese Ergebnisse im Zusammenhang mit der nächsten Messung diskutiert.

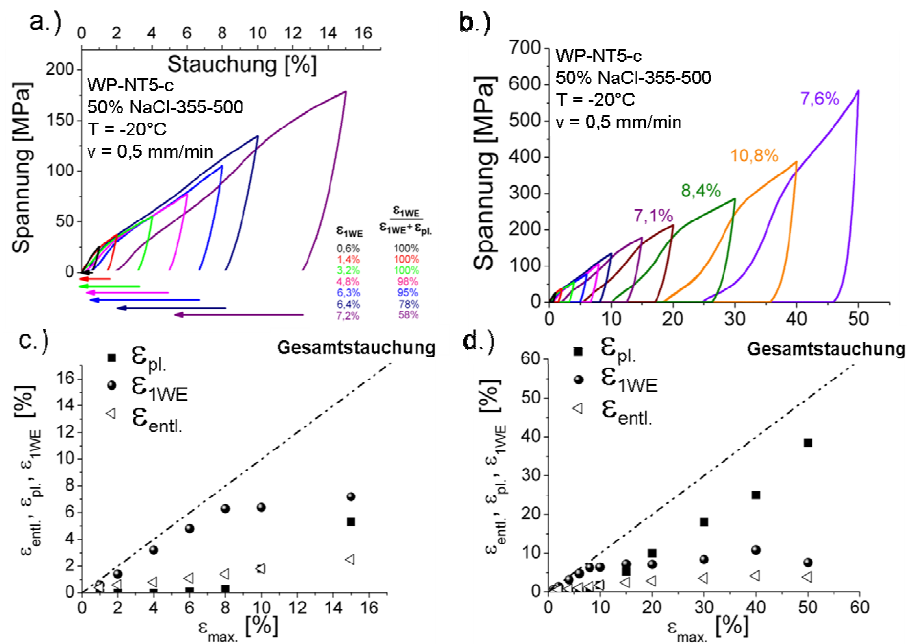


Abbildung 4.47: Darstellung des 1WE der Probe WP-NT5-c. a.) Stauchung bis 15% Verformung bei -20°C mit Darstellung des Formrückgangs beim anschließenden Erhitzen auf $T > A_f$. b.) Stauchung bis 50% bei -20°C mit Darstellung des 1WE-Formrückgangs. c.) Auswertung der Ergebnisse aus a. d.) Auswertung der Ergebnisse aus b.

An der untersuchten Probe WP-NT5-e mit der höchsten Porosität von 67,7% wurden bei gleicher Versuchsdurchführung zunächst unerwartet hohe reversible Formänderungen gemessen. Abbildung 4.48 zeigt maximale Werte für ε_{1WE} von bis zu 16% bei einer Stauchung der Probe um 40%, der deutlich über dem bisher für dichtes NiTi in Zugversuchen ermittelten Maximalwert von 8,4% liegt [Miy95].

4 Ergebnisse und Diskussion

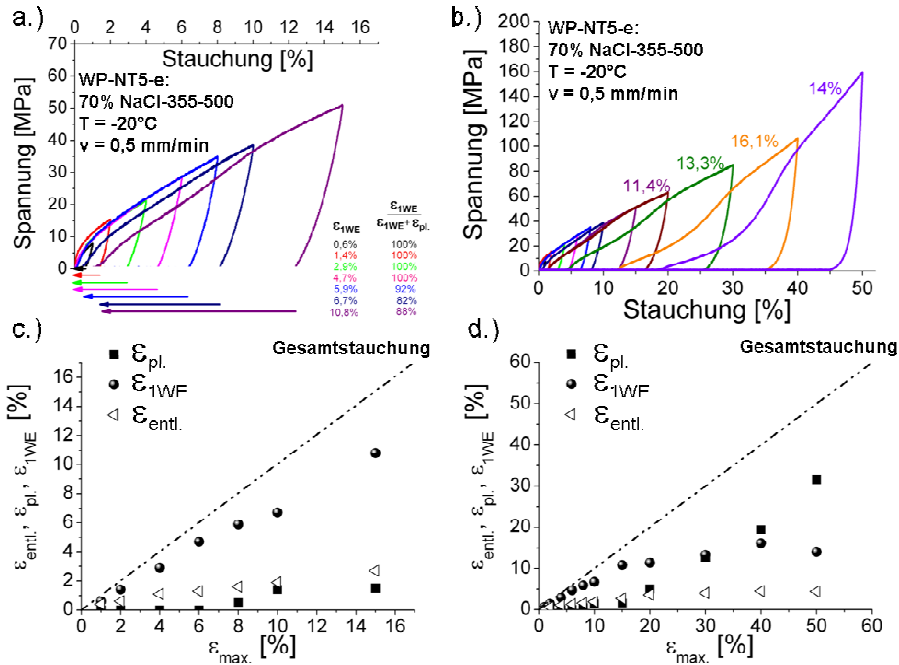


Abbildung 4.48: Darstellung des 1WE der Probe WP-NT5-e. a.) Stauchung bis 15% bei -20°C mit Darstellung des Formrückgangs beim anschließenden Erhitzen auf $T > A_F$. b.) Stauchung bis 50% bei -20°C mit Darstellung des 1WE-Formrückgangs. c.) Auswertung der Ergebnisse aus a. d.) Auswertung der Ergebnisse aus b.

In einer vergleichenden Darstellung von ϵ_{1WE} in Abhängigkeit der maximalen Stauchung ϵ_{max} wird deutlich, dass der 1WE bis zu einer Stauchung von 10% für alle untersuchten Proben nahezu identisch bis ca. 6% ansteigt (Abbildung 4.48). Bei höheren Maximalstauchungen steigt ϵ_{1WE} insbesondere für die Proben mit hohen Porositäten (WP-NT5c und WP-NT5-d) zu sehr hohen Werten von 10,6% bzw. 16% weiter an. Bei der Probe WP-NT5-b bleibt der Wert von ϵ_{1WE} hingegen in einem Bereich um 6% bis zu Stauchungen von 50% annähernd konstant.

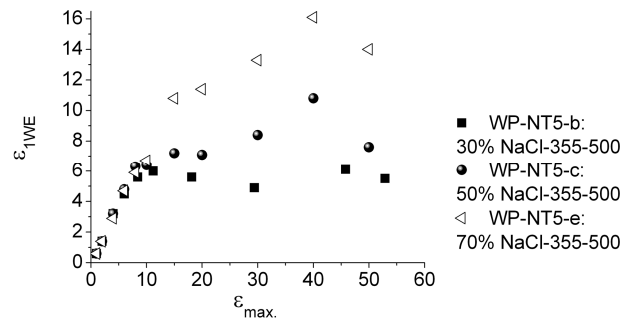


Abbildung 4.49: Vergleich des 1WE ϵ_{1WE} der Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c und WP-NT5-e in Abhängigkeit der maximalen Verformung des Zyklus ϵ_{max} .

In der Literatur gibt es bisher keine Untersuchungen des 1WE von porösem NiTi bei hohen Stauchungen. Da die Proben nach jeder Maximalstauchung aus der Prüfmaschine ausgebaut wurden und die Längen der Proben mit Hilfe einer Mikrometerschraube sowohl im kalten Zustand, als auch nach der Erhitzung ermittelt wurden, sind systematische Messfehler auszuschließen. Die eingestellten Maximalstauchungen und die Formrückgänge wurden über die Messungen mit der Mikrometerschraube verifiziert. Zusätzlich wurde vor jeder Messung darauf geachtet, dass die Probe noch eine ausreichende Planparallelität aufwies.

Als Ursache für den deutlich ausgeprägten 1WE der porösen NiTi-Bauteile auch nach hohen Gesamtstauchungen wird die komplexe Struktur der porösen Bauteile gesehen. Durch die unterschiedlichen Wandstärken und Ausrichtungen der NiTi-Sinterstege kommt es zu einer sehr inhomogenen Lastverteilung auf die einzelnen Stege. Abbildung 4.50 stellt in diesem Zusammenhang schematisch eine poröse NiTi-Struktur dar.

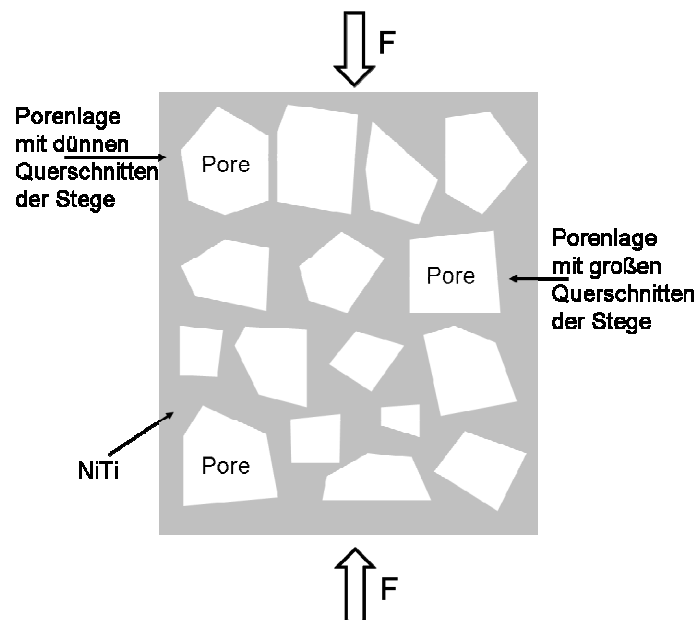


Abbildung 4.50: Schematische Darstellung der komplexen porösen NiTi-Struktur mit unterschiedlichen Wandstärken und Ausrichtungen der Sinterstege.

Bei niedrigen Belastungen kommt es in dünnen Stegen auf Grund der geringen Querschnitte zuerst zur Deformation und zur Ausprägung der Formgedächtniseigenschaften. Abbildung 4.51a zeigt schematisch, wie bei geringen Gesamtstauchungen und kleinen anliegenden Kräften zunächst die Porenlagen mit dünnen Sinterstegen pseudoplastisch verformt werden. Werden die Belastungen höher, versagen die dünnen Stege (Abbildung 4.51b), wobei es zu hohen plastischen Verformungen durch das Zusammendrücken dieser Porenlagen kommt. In den dicken Stegen bzw. in Porenlagen, die sich hauptsächlich durch günstig ausgerichtete

4 Ergebnisse und Diskussion

Sinterstege auszeichnen (Abbildung 4.50), wird der FGE erst jetzt aktiviert. Zusätzlich kommt es während der Belastungen zur Ausrichtung der Sinterstege und der Körner zur Belastungsrichtung, wodurch sehr komplexe Spannungszustände entstehen.

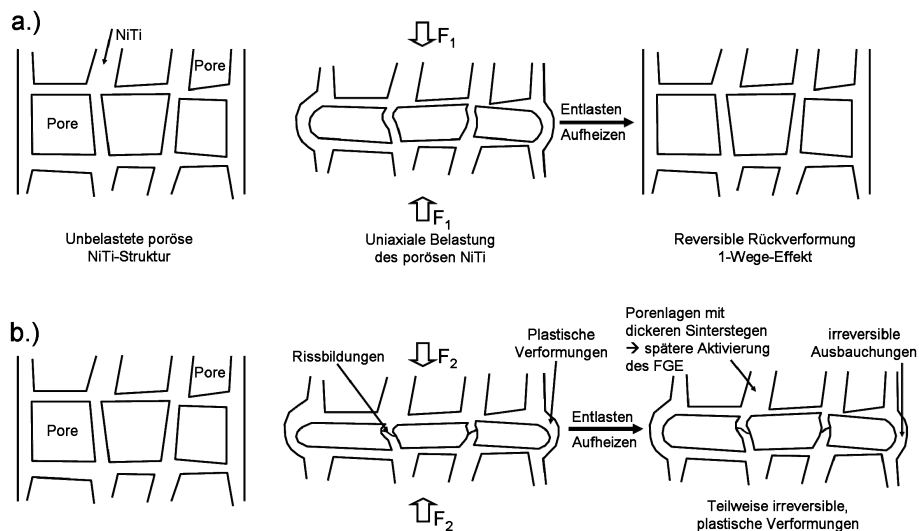


Abbildung 4.51: Schematisches Verformungsverhalten des porösen NiTi. a.) Verformung einer Porenlage der porösen Struktur durch geringe Kräfte mit vollständig reversibler Formrückbildung (1WE). b.) Irreversible Verformung einer Porenlage durch höhere Kräfte (bei höheren Gesamtstauchungen), bei denen einzelne Sinterstege brechen und plastisch verformen.

Eine genauere Betrachtung der Anfangsbereiche der Stauchungen nach hohen Deformationen (Abbildung 4.52a) zeigt insbesondere bei den hochporösen Proben (WP-NT5-c, WP-NT5-e) sehr flache Plateaus, bevor wieder höhere Spannungen nötig wurden, um das Material weiter zu deformieren. Da dieser Bereich, speziell in der vorliegenden Größenordnung, nicht auf eine unzureichende Planparallelität der Stirnflächen der Proben zurückzuführen ist, wird davon ausgegangen, dass bereits geschädigte Bereiche hierbei wieder unter Aufbiegung der günstig ausgerichteten Sinterstege deformiert werden, bevor es zur weiteren Deformation anderer Bereiche in der porösen Struktur kommt. Durch das Herausrechnen der Plateaus in den Anfangsbereichen bei hohen Gesamtstauchungen (Abbildung 4.52b), ist der Anteil, den das Material reversibel rückbildet, unabhängig von der Porosität, konstant im Bereich von 6-8%.

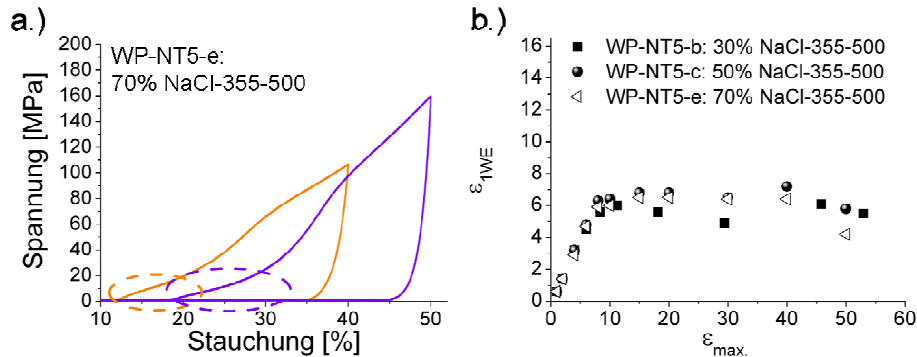


Abbildung 4.52: a.) Darstellung der niedrigen Spannungsplateaus am Anfang der Deformation der hochporösen Proben (WP-NT5-c, WP-NT5-e) nach hohen Gesamtstauchungen am Beispiel der Probe WP-NT5-e. b.) Vergleich des 1WE, ε_{1WE} der Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c und WP-NT5-e in Abhängigkeit der maximalen Verformung des Zyklus ε_{max} nach Herausrechnen der niedrigen Spannungsplateaus bei den Proben WP-NT5-c und WP-NT5-e.

Zum besseren Verständnis des flachen Plateaubereichs insbesondere der hochporösen Proben und der hohen reversiblen Formänderungen nach hohen Gesamtdeformationen ist für diesen Fall ein weiteres vereinfachtes Verformungsmodell in Abbildung 4.53 dargestellt. Insbesondere wenn die Sinterstege dünn und die Gesamtporositäten des Bauteils hoch sind, kann es bevorzugt zu Biegungen von parallel zur Belastungsrichtung ausgerichteten Sinterstegen kommen. Dadurch sind hohe 1WE auch nach hohen Gesamtstauchungen möglich. Beim Anlegen einer uniaxialen Kraft kann es weiterhin zum Bruch und zur plastischen Deformation von ungünstig ausgerichteten Sinterstegen kommen. Diese Verformungen sind irreversibel und können demnach nicht durch den 1WE rückgängig gemacht werden. Andere Stege hingegen können im weiteren Verlauf der Druckversuche hohe Deformationen unter Aufbiegung ertragen, die im Anschluss durch den 1WE reversibel sind. Für die Ausbauchung der noch unbeschädigten Sinterstege (Abbildung 4.53) werden jedoch durch die Schädigung anderer Bereiche in den hochporösen Strukturen nur noch geringere Spannungen benötigt, was als Erklärungsansatz für die flachen initialen Spannungsplateaus aus Abbildung 4.52 gesehen wird.

In der Literatur finden sich bis jetzt keine entsprechenden Untersuchungen, so dass eine Verifizierung des diskutierten Verformungsverhaltens durch Literaturwerte derzeit nicht möglich ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

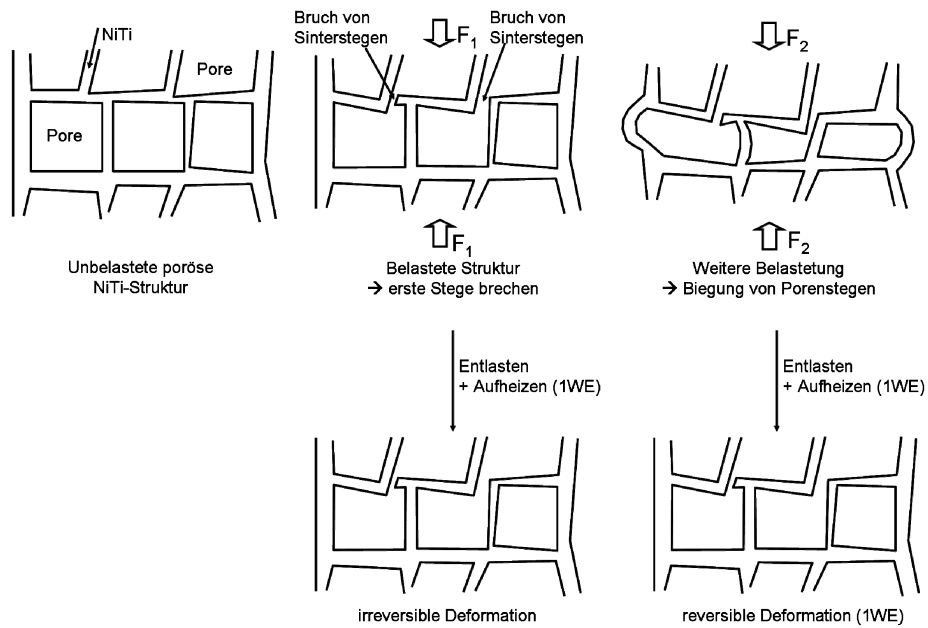


Abbildung 4.53: Schematische Erklärung der ausgeprägten reversiblen Deformationen der hochporösen NiTi-Proben selbst nach hohen Gesamtstauchungen und der flachen Spannungsplateaus. Einzelne Sinterstege brechen bei hohen Kräften und ungünstigen Spannungsverteilungen, andere ermöglichen dennoch durch Biegungen hohe reversible Formänderungen.

4.3.3 Pseudoelastizität

Zur Erläuterung der Pseudoelastizität und zum Ausschluss von Messungenauigkeiten sind in Abbildung 4.54 weggeregelte Laststeigerungsversuche an den porösen Proben WP-Ti64-1, WP-Ti-1 und MIM-NT2 vergleichend gegenübergestellt (jeweils 50 Vol.% NaCl-355-500). Alle Messungen erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 37°C mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min an der gleichen Prüfmaschine. Bei dieser Temperatur liegt die Probe MIM-NT2 vollständig in der austenitischen Phase vor (Abbildung 4.35c), weshalb voll ausgeprägte pseudoelastische Eigenschaften der Probe zu erwarten sind. Neben den bereits diskutierten Unterschieden in Festigkeit und E-Modul wird deutlich, dass die Probe MIM-NT2 bis zu hohen Stauchungen einen hohen reversiblen Formrückgang unter Ausbildung einer Hysterese zeigt. Die Proben WP-Ti64-1 und WP-Ti-1 dagegen weisen beide das für poröse, metallische Proben typische Belastungs- und Entlastungsverhalten ohne signifikante Hysterese und Formrückgänge auf, die im Wesentlichen vom E-Modul der Proben bestimmt sind.

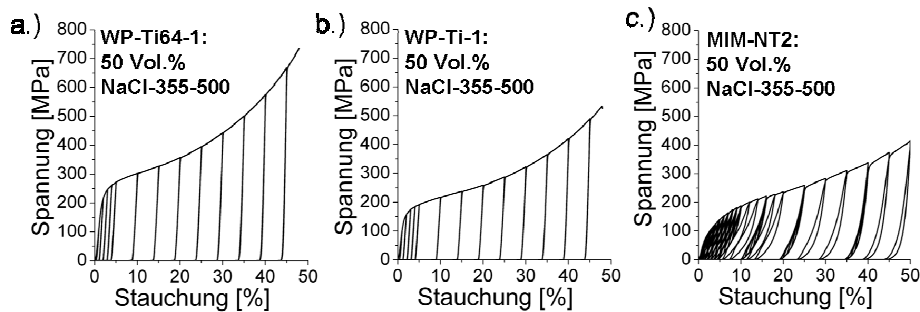


Abbildung 4.54: Vergleich des Verformungsverhaltens unter Druck mit zyklischen Entlastungen der Proben WP-Ti64-1, WP-Ti-1 und MIM-NT2 bei einer konstanten Temperatur von 37°C ($v = 0,5$ mm/min).

Um zu zeigen, dass die zyklische Belastung keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der porösen NiTi-Proben hat, wurden unterschiedliche Versuche, dargestellt in Abbildung 4.55, durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

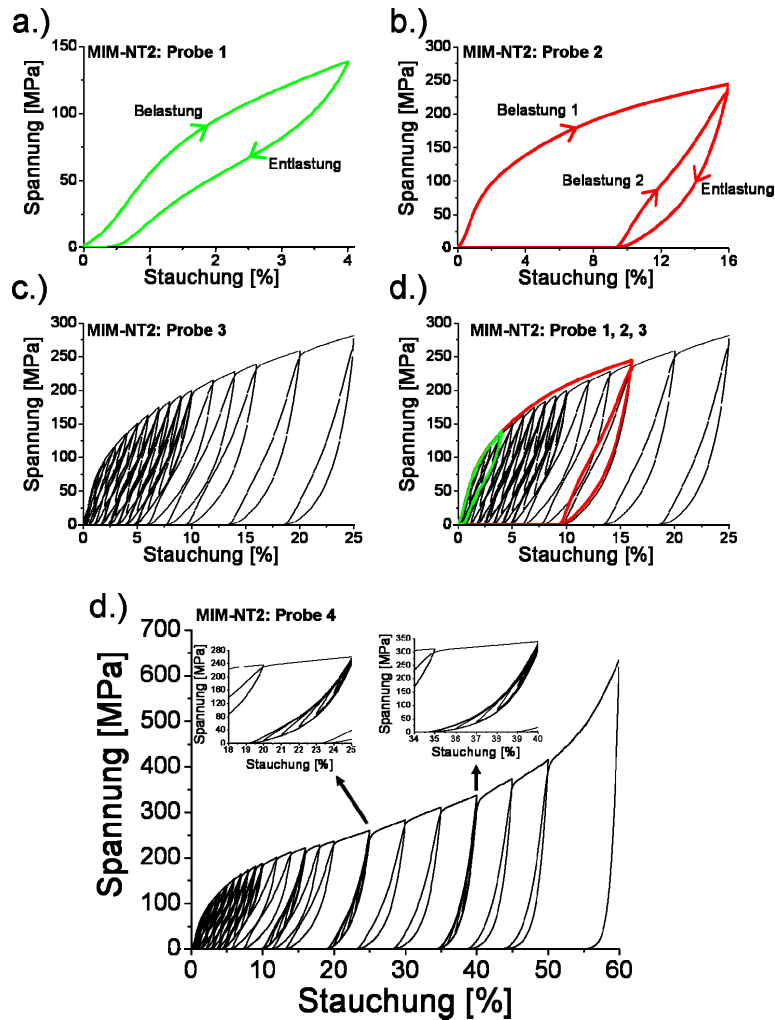


Abbildung 4.55: Darstellung der Reproduzierbarkeit des zyklischen Messprogramms zur Bestimmung der Pseudoelastizität. a.) 4% Zyklus der ersten MIM-NT2 Probe. b.) 16% Belastung mit anschließender vollständiger Entlastung und erneuter Belastung der zweiten MIM-NT2 Probe. c.) Zyklisches Belastungsprogramm mit internen Hysteresen bis 25% Maximalbelastung der dritten MIM-NT2 Probe. d.) Gleichzeitige Darstellung der Messungen der MIM-NT2 Proben 1, 2 und 3. d.) Zyklisches Belastungsprogramm der vierten MIM-NT2 Probe bis zu einer maximalen Stauchung von 60% mit Darstellung der internen Hystereseschleifen bei hohen Stauchungen. (Temperatur = konst. = 37°C, Verformungsgeschwindigkeit = konst. = 0,5 mm/min).

In Abbildung 4.55a wurde eine MIM-NT2 Probe um 4% gestaucht und wieder entlastet. Ein nahezu vollständiger Formrückgang konnte hierbei aufgezeichnet werden. Eine weitere MIM-NT2 Probe wurde in Abbildung 4.55b um 16% gestaucht, entlastet und erneut um 16% gestaucht. Hierbei wurde bei der Entlastung ein Formrückgang von > 6% aufgezeichnet. Bei der

anschließenden Belastung wurde eine Hysterese beobachtet. Die Messergebnisse an einer weiteren Probe für das im Folgenden gewählte zyklische Belastungsprogramm ist für die Probe MIM-NT2 in Abbildung 4.55c gezeigt. Abbildung 4.55d stellt die Messungen der drei unterschiedlichen MIM-NT2 Proben (Abbildung 4.55a,b,c) gleichzeitig dar. Es wird deutlich, dass eine hohe Reproduzierbarkeit im Rahmen der Messgenauigkeit sowohl für die Hysteresen als auch den allgemeinen Stauchungsverlauf gewährleistet ist. Abbildung 4.55d zeigt abschließend die zyklische Belastung einer weiteren Probe aus der Serie MIM-NT2 bis zu einer maximalen Stauchung von 60%. Die hohen Formrückgänge und die deutlich ausgeprägten Hysteresen, dargestellt in Vergrößerungen in Abbildung 4.55d, bis zu hohen Stauchungen sind in diesem Zusammenhang bemerkenswert.

Die quantitative Auswertung der Messungen aus Abbildung 4.55d ist in Abbildung 4.56 gezeigt. Die reversible Formänderung ϵ_{rev} (Pseudoelastizität) steigt bei der Erhöhung der maximalen Stauchung bis auf einen Wert von ca. 6,5% an und fällt erst nach einer Gesamtstauchung > 35% wieder ab. Trotz dieses Abfalls kommt es nach einer Gesamtstauchung von 50% immer noch zu einer reversiblen Formänderung von > 5,5%. Nach einer Gesamtstauchung von 60% liegt ϵ_{rev} immer noch bei einem Wert von ca. 3,5%.

Vergleichbare Messungen zur Pseudoelastizität von porösem NiTi bei sehr hohen Stauchungen sind in der Literatur nicht zu finden. Die hohe reversible Formänderung trotz bereits deutlicher plastischer Verformungen wird in dieser Arbeit dadurch erklärt, dass in der komplexen pulvermetallurgischen porösen NiTi-Struktur einzelne Stege bei bereits geringen Kräften plastisch und somit irreversibel verformt werden. Andere Bereiche der Probe, die günstiger zur Belastungsrichtung liegen und größere Querschnitte der Stege aufweisen, werden erst bei höheren Gesamtspannungen plastisch verformt und können bis dahin noch Formrückgänge bewirken, die die hohe Pseudoelastizität erklären. Ausführlicher sind die komplexen Spannungszustände in Kapitel 4.3.2 für den 1WE anhand eines vereinfachten Modells (Abbildung 4.50, Abbildung 4.51, Abbildung 4.53) erklärt.

Gleichzeitig ist an dieser Stelle zu beachten, dass auch der Anteil des elastischen Formrückgangs bei höheren Stauchungen kontinuierlich ansteigt und bei der Messung aus Abbildung 4.56 nicht herausgerechnet ist. Eine quantitative Zuordnung der Anteile von Pseudoelastizität und rein elastischer Rückverformung ist jedoch nur schwer möglich und wurde deshalb bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

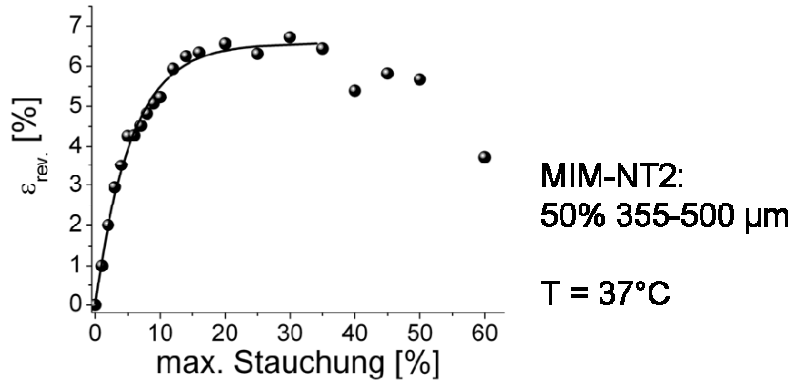


Abbildung 4.56: Darstellung der reversiblen Verformung $\epsilon_{\text{rev.}} [\%]$ (Pseudoelastizität) der Probe MIM-NT2 in Abhängigkeit der maximalen Stauchung bei einer konstanten Temperatur von 37°C .

Bei den Versuchen zum 1WE in Kapitel 4.3.2 wurden ebenfalls hohe FG-Eigenschaften selbst nach deutlichen plastischen Verformungen der porösen Proben ermittelt. Hierbei stieg insbesondere bei den hochporösen Proben der Wert des 1WE sogar zu hohen Gesamtstauchungen weiter an. Als Ursache hierfür wird die höhere Spannung gesehen, die nötig ist, um das Material spannungsinduziert von Austenit zu Martensit umzuwandeln im Vergleich zu den erforderlichen Spannungen, die eine Entzwilligung des Martensits bewirken. Die Plateauspannung zur Phasenumwandlung von Austenit zu Martensit (Pseudoelastizität) liegt bei dichtem NiTi im Bereich von 200-650 MPa [Mem08]. Hingegen werden lediglich Spannungen von 70-200 MPa zur Entzwilligung des Martensits (1-Wege-Effekt) bei dichtem NiTi benötigt [Mem08]. Dadurch kommt es im Austenit früher zur irreversiblen, plastischen Verformung durch das Erreichen der eigentlichen Fließgrenze des NiTi (Austenit, dichtes NiTi: 550-700 MPa [Mem08]) im Vergleich zu den martensitischen, porösen Proben, was im Folgenden ausführlicher diskutiert wird.

Dass der Ni-Gehalt einen direkten Einfluss auf das Maß der Pseudoelastizität bei konstanter Temperatur (37°C) hat, wurde im vorangegangenen Kapitel bereits diskutiert und wird in Abbildung 4.57 durch die Darstellung der Hystereseschleifen unterschiedlicher Proben verdeutlicht. Alle gezeigten Proben aus Abbildung 4.57 haben eine vergleichbar konstante Porosität (50%, 355-500 μm). Durch die Variation des Ni-Gehalts im Ausgangspulver kommt es zu einer unterschiedlichen Ausprägung der Pseudoelastizität. Die DSC-Kurven der jeweiligen porösen NiTi-Proben sind zum besseren Verständnis in Abbildung 4.57d,e,f) noch einmal gezeigt. Bei der Temperatur von 37°C ist die Probe MIM-NT2 vollständig austenitisch (Abbildung 4.57d) und zeigt deshalb die am deutlichsten ausgeprägte Pseudoelastizität (Abbildung 4.57a). Die Probe WP-NT5-c liegt bei einer Temperatur von 37°C im Übergangsbereich von Martensit und Austenit (Abbildung 4.57e) und zeigt in Stauchungsversuchen eine deutliche Pseudoelastizität (Abbildung 4.57b), die jedoch schwächer ausgeprägt ist als bei der Probe MIM-NT2. Gleichzeitig werden bei der Probe WP-NT5-c im Vergleich zur Probe MIM-NT2 geringere Spannungen benötigt, um die Probe zu stauchen. Die Probe WP-NT4-2 liegt bei der Stauchungstemperatur von 37°C fast vollständig

im Martensit vor (Abbildung 4.57f). Bei der Stauchung ist die auftretende Hysterese, die auf die Pseudoelastizität zurückzuführen ist, nur noch minimal ausgeprägt.

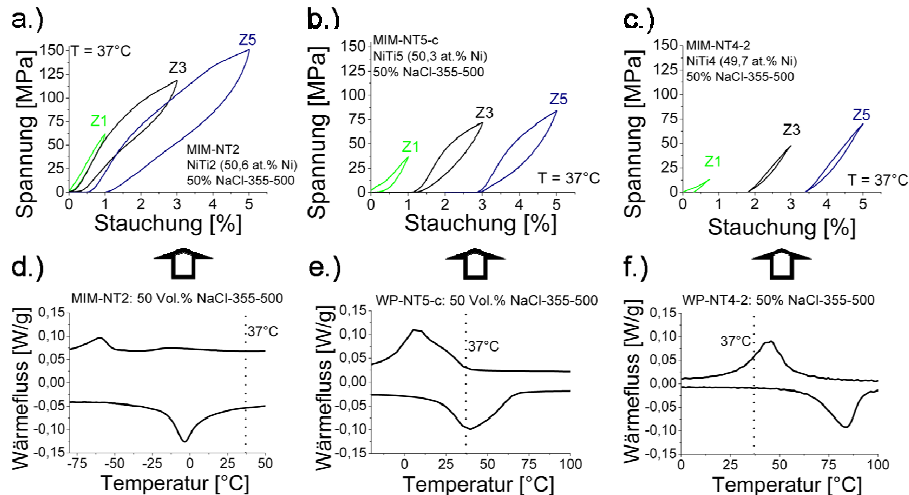


Abbildung 4.57: Abhängigkeit des Verformungsverhaltens von NiTi-Proben der gleichen Porosität (50%, 355-500 μm) vom Ausgangspulver und somit des Umwandlungsverhaltens. Bei den Druckversuchen sind zur besseren Veranschaulichung jeweils nur die Zyklen 1, 3 und 5 der gesamten Verformungskurve dargestellt. a.) Verformungszyklen der Proben MIM-NT2 mit Darstellung des DSC-Umwandlungsverhaltens (d.). b.) Verformungsverhalten der Proben WP-NT5-c mit Darstellung des Umwandlungsverhaltens (e.). c.) Verformungsverhalten der Proben WP-NT4-2 mit Darstellung des DSC-Verlaufs (f.).

Die Reproduzierbarkeit der Messungen, insbesondere dass das zyklische Messprogramm keinen Einfluss auf die Messergebnisse hat, wurde in Abbildung 4.55 nur an den Ni-reichen Proben MIM-NT2 (Pulver NiTi2: 50,6 at.% Ni) mit Porositäten von 50% gezeigt. Dass die Gesamtporosität und der Ni-Gehalt der Proben ebenfalls keinen Einfluss auf die Messergebnisse bei den gewählten Versuchsparametern hat und dass eine hohe Reproduzierbarkeit an unterschiedlichen Proben der gleichen Charge gewährleistet ist, ist in Abbildung 4.58 für die Proben der Serie WP-NT5-b (30% Porosität, Abbildung 4.58a), WP-NT5-h (50% Porosität, Abbildung 4.58b) und WP-NT5-i (70% Porosität, Abbildung 4.58c) dargestellt (Pulver NiTi5: 50,3 at.% Ni). Jeweils 3 Messungen sind hierbei gegenübergestellt und zeigen unabhängig von der Art der Messung (statische oder zyklische Belastung) eine hohe Reproduzierbarkeit der Kurvenverläufe.

4 Ergebnisse und Diskussion

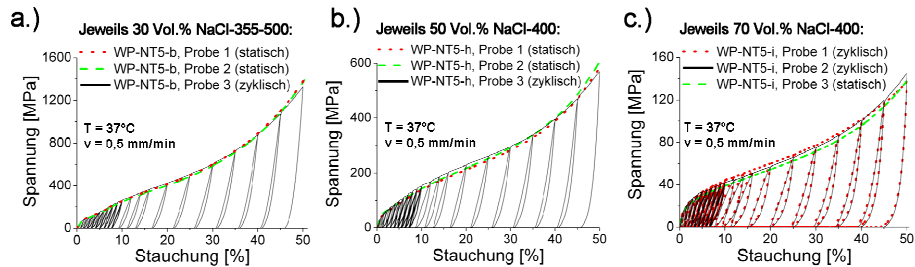


Abbildung 4.58: Darstellung der Reproduzierbarkeit der Messungen an der Probenserie WP-NT5. a.) WP-NT5-b, b.) WP-NT5h und c.) WP-NT5-i. Die Messungen zeigen gleichzeitig, dass die zyklische Belastung keinen Einfluss auf das Verformungsverhalten der Proben hat.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Verformungsverhalten und die Pseudoelastizität zu untersuchen, wurden an den Proben WP-NT5-c bei vier verschiedenen Temperaturen das zyklische Belastungsprogramm durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.59 dargestellt. Wie bereits diskutiert, zeigen die Proben bei 37°C im Vergleich zur Probe MIM-NT2 mit der gleichen Porosität eine schwächer ausgeprägte Hysterese und einen geringeren Formrückgang bei der Entlastung (Abbildung 4.57 und Abbildung 4.59a,b). Entgegen der Erwartung führt auch eine Temperaturerhöhung zu keiner Steigerung der Pseudoelastizität bei der Probe WP-NT5-c, obwohl der Werkstoff bei 60°C nahezu vollständig in der austenitischen Phase (Abbildung 4.59c) vorliegt. Bei 80°C liegt die Stauchungstemperatur nach den DSC-Messungen bereits ca. 15°C über der A_F -Temperatur. Entgegen der Erwartung wird die Hysteresegröße und der reversible Formrückgang mit steigender Temperatur sogar wieder kleiner (Abbildung 4.59b). Bei höheren Temperaturen kommt es offenbar nicht wie bei der Probe MIM-NT2 zur spannungsinduzierten Phasenumwandlung in den Martensit und somit zur ausgeprägten Pseudoelastizität, sondern bevorzugt zu einer plastischen Verformung, die eine Phasenumwandlung behindert. Die Messungen bei Temperaturen $< M_F$ ($T = -20^\circ\text{C}$) zeigen das zu erwartende und bereits diskutierte martensitische Verformungsverhalten, wobei die hierbei entstehende pseudoplastische Deformation der Probe, wie in Kapitel 4.3.2 diskutiert, durch eine Temperaturerhöhung rückgängig gemacht werden kann (1WE).

Der 1WE der Probe WP-NT5-c wurde im Kapitel 4.3.2 bereits diskutiert. Hierbei zeigte sich eine deutliche Ausprägung des 1WE mit reversiblen Formänderungen $> 8\%$. Dass hingegen in den Versuchen aus Abbildung 4.59 die Pseudoelastizität nur sehr schwach ausgeprägt ist, hat hauptsächlich zwei Ursachen. Zum einen liegen dem 1WE und der PE zwei unterschiedliche Mechanismen zu Grunde. Wie bereits diskutiert, werden für die spannungsinduzierte Phasenumwandlung höhere Spannungen im Vergleich zur Entzwilligung des Martensits (1WE) benötigt, so dass es hierbei (PE) bevorzugt zu plastischen Verformungen des Materials kommen kann. Offensichtlich hat zum anderen aber auch die Ni-Konzentration der porösen Probe einen Einfluss auf die Ausprägung der Pseudoelastizität, was durch folgende Messungen gezeigt und erklärt wird.

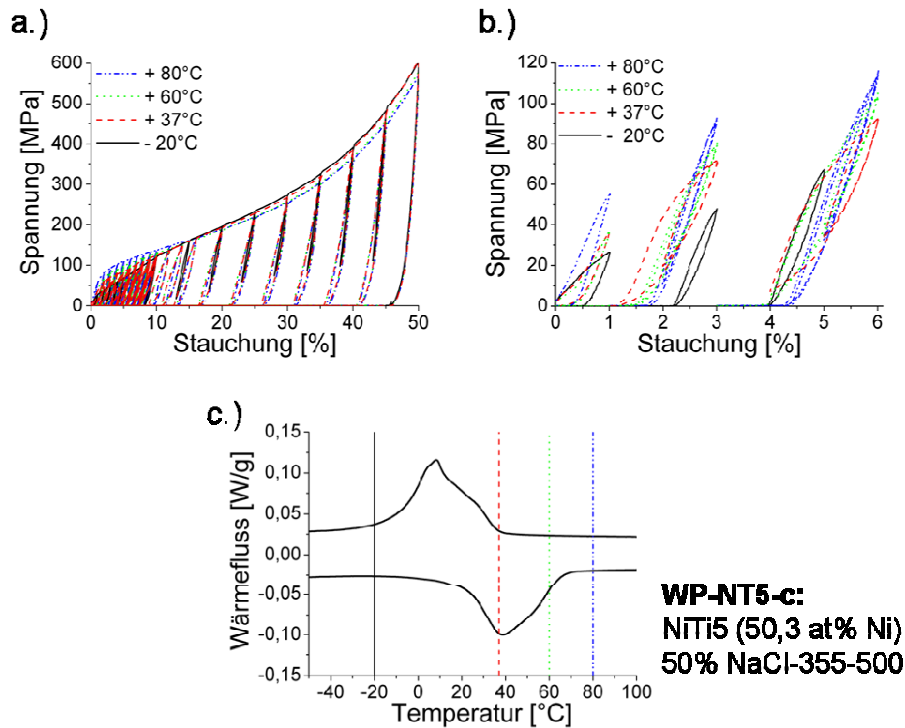


Abbildung 4.59: Einfluss der Temperatur auf das Verformungsverhalten unter Druck der Probe WP-NT5-c. a.) Zyklische Belastung bis 50% Maximalstauchung bei -20, 37, 60 und 80°C. b.) Darstellung ausgewählter Hysteresen bei kleinen Belastungen und unterschiedlichen Temperaturen. c.) DSC-Kurve der Probe WP-NT5-c. ($v = \text{konst.} = 0,5 \text{ mm/min}$).

Um auch bei porösen NiTi-Proben, hergestellt mit dem Pulver NiTi5 (50,3 at.% Ni), höhere Pseudoelastizitäten, vergleichbar zu MIM-NT2 (NiTi2 = 50,6 at.% Ni), zu erzielen, wurden Proben der Serie WP-NT5-c gezielt wärmebehandelt. Hierbei sollten die gering ausgeprägten Pseudoelastizitäten aus Abbildung 4.59 erhöht und das Verformungsverhalten an das der MIM-NT2-Proben (Abbildung 4.56) angepasst werden.

Es standen keine Proben der Charge WP-NT5-c mehr zur Verfügung, wobei in Kapitel 4.3.1 gezeigt wurde, dass die Porenform keinen signifikanten Einfluss auf das Stauchungsverhalten der porösen NiTi-Proben bei gleicher Gesamtporosität hat. Die Gesamtporosität der in Abbildung 4.60 diskutierten Proben war vergleichbar mit 54,3% für WP-NT5-h und 51,4% für MIM-NT2. Durch das Lösungsglühen der Proben WP-NT5-h bei 900°C für 1h mit einer anschließenden Wärmebehandlung von 1h bei 450°C konnte sowohl die Pseudoelastizität als auch das Spannungsniveau der Probe an das der Probe MIM-NT2, as-sintered bei einer Versuchstemperatur von 37°C angepasst werden. Abbildung 4.60a zeigt zunächst das Stauchungsverhalten der beiden Proben im Zustand as-sintered bis zu einer Gesamtstauchung von 20%. Das Spannungsniveau der Probe WP-NT5-h liegt vergleichend zu MIM-NT2 niedriger. Durch die Wärmebehandlung der Probe WP-NT5h konnte das Spannungsniveau der Probe

4 Ergebnisse und Diskussion

nahezu identisch an das der Probe MIM-NT2 angepasst werden (Abbildung 4.60b). Gleichzeitig steigt der Anteil der Pseudoelastizität, dargestellt in Abbildung 4.60c, wobei dieser immer noch geringer ist als bei der Probe MIM-NT2. Die Ursache für die Änderung des Verformungsverhaltens der Probe WP-NT5-h kann über die DSC-Kurven aus Abbildung 4.60e,f erklärt werden. Die Wärmebehandlung verursacht offenbar eine Ausscheidung von Ni_4Ti_3 -Teilchen, die wiederum für die Ausbildung eines deutlichen R-Phasenpeaks verantwortlich sind. Es ist aus der Literatur bekannt, dass diese Ausscheidungsteilchen auf die Festigkeit des NiTi und somit auch auf die pseudoelastischen Eigenschaften einen entscheidenden Einfluss haben [Sab82, Miy86, Miy86b]. Es wird davon ausgegangen, dass es durch die gebildeten Ni_4Ti_3 -Teilchen zu einer Ausscheidungshärtung kommt und somit die Fließgrenze des porösen NiTi erhöht wird und spannungsinduzierte Phasenumwandlungen (Pseudoelastizität) begünstigt werden.

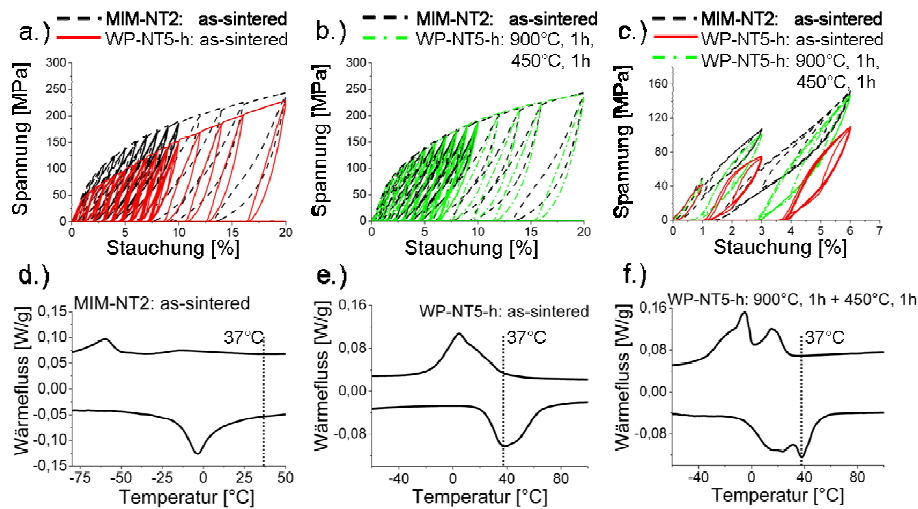


Abbildung 4.60: Vergleich der Proben MIM-NT2 (as-sintered) und der Proben WP-NT5-h (as-sintered und wärmebehandelt). a.) Zyklische Verformung der Proben MIM-NT2 (as-sintered) und WP-NT5-h (as-sintered) bis zu einer maximalen Stauchung von 20%. b.) Zyklische Verformung der Proben MIM-NT2 (as-sintered) und WP-NT5-h (wärmebehandelt: 900°C, 1h, 450°C, 1h) bis 20%. c.) Darstellung der Hysteresen und des Formrückgangs bei geringen Stauchungen der drei untersuchten Proben. d.) DSC-Kurve der Probe MIM-NT2 (as-sintered). e.) DSC-Kurve der Probe WP-NT5-h (as-sintered). f.) DSC-Kurve der Probe WP-NT5-h (900°C, 1h + 450°C, 1h).

Dass durch die Wärmebehandlung insbesondere die Pseudoelastizität bei einer konstanten Temperatur von 37°C bei der Probe WP-NT5-h an die der Probe MIM-NT2 angenähert werden konnte, ist quantitativ in Abbildung 4.61 gezeigt. Wie bereits diskutiert, ist die Pseudoelastizität der Probe MIM-NT2 am höchsten, jedoch konnte diese bei der Probe WP-NT5-h gezielt gesteigert werden und liegt insbesondere in Bereichen hoher Stauchungen nahe an den Werten der Probe MIM-NT2.

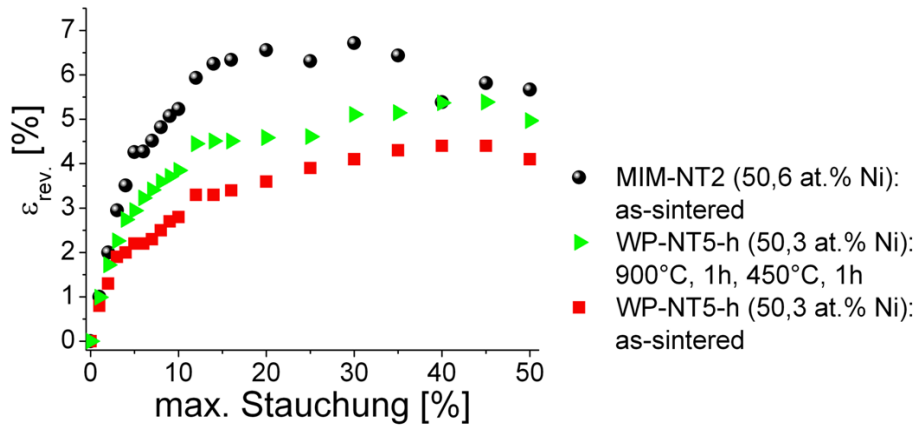


Abbildung 4.61: Einfluss des Ni-Gehalts der porösen NiTi-Proben MIM-NT2 und WP-NT5-h (jeweils 50 Vol.% Platzhalter) und der Wärmebehandlung auf die reversible Formänderung $\varepsilon_{\text{rev.}}$ (Pseudoelastizität) in Abhängigkeit der maximalen Stauchung.

Zur mikrostrukturellen Erklärung des makroskopisch ermittelten Einflusses der Wärmebehandlung und der Ni-Konzentration auf das Stauchungsverhalten wurden TEM-Untersuchungen an den jeweiligen Proben durchgeführt, die in Abbildung 4.62 (MIM-NT2), Abbildung 4.63 (WP-NT5h, as-sintered) und Abbildung 4.64 (WP-NT5h, wärmebehandelt) dargestellt sind.

Abbildung 4.62 zeigt zunächst die TEM-Ergebnisse an einer MIM-NT2 Probe (as-sintered). In Abbildung 4.62a sind zwei Körner zu erkennen, an deren Korngrenze ein TiC -Teilchen liegt. Bereits in einer Hellfeldaufnahme in hoher Vergrößerung (Abbildung 4.62b) werden zahlreiche homogen verteilte, feine Ausscheidungsteilchen deutlich (markiert mit Pfeilen). Diese Ausscheidungen konnten im Beugungsbild (Abbildung 4.62c) anhand der $1/7 \langle 123 \rangle$ -Reflexe (markiert durch Pfeile) eindeutig als Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen detektiert werden. Die Beugungsaufnahme in Richtung der $[012]_{\text{B2}}$ -Zonenachse zeigt eindeutig, dass die Probe an der analysierten Stelle bereits bei Raumtemperatur vollständig austenitisch ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

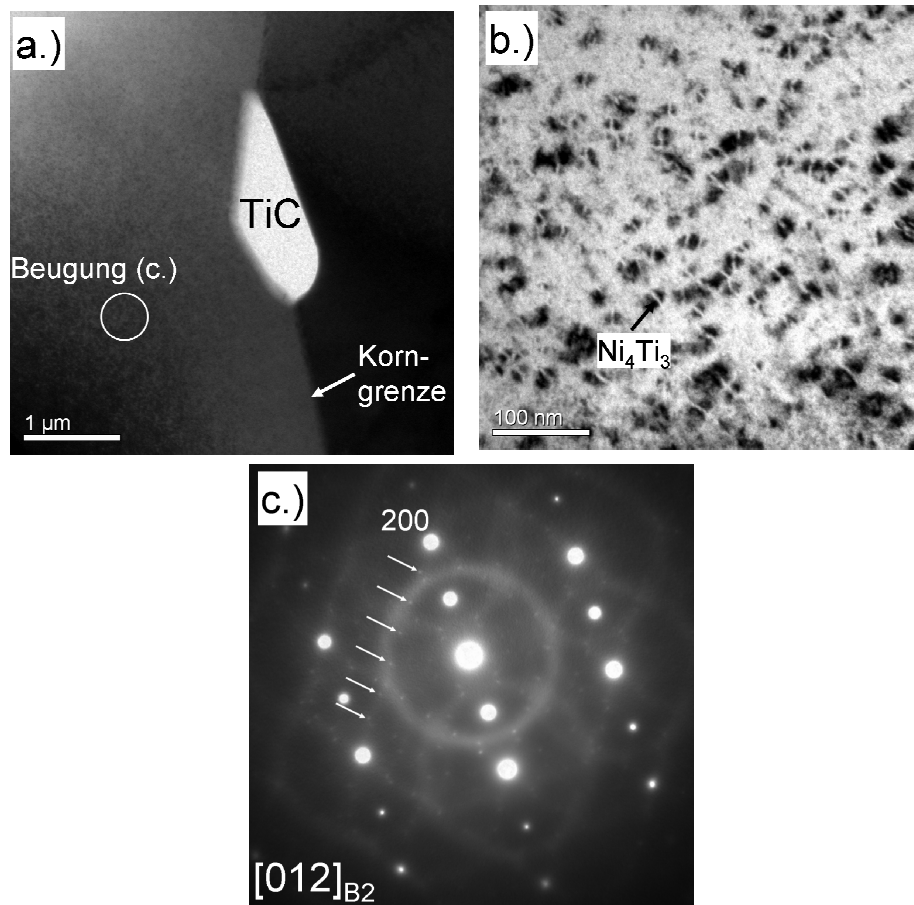


Abbildung 4.62: TEM-Analyse einer Probe der Serie MIM-NT2, as-sintered. a.) Hellfeldaufnahme in niedriger Vergrößerung. b.) Hellfeldaufnahme in hoher Vergrößerung, die zahlreiche homogen verteilte, feine Ni_4Ti_3 -Ausscheidungsteilchen zeigt. c.) Beugungsbild in Richtung der $[012]_{\text{B2}}$ -Zonenachse. Die Pfeile verdeutlichen die $1/7 \langle 123 \rangle$ -Reflexe, die den Ni_4Ti_3 -Teilchen zugeordnet werden können.

Die ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführte TEM-Analyse an den Proben WP-NT5-h zeigt in Abbildung 4.63a die Mikrostruktur der Probe in einer Hellfeldaufnahme. Weder in diesen Aufnahmen noch in Beugungsbildern (Abbildung 4.63b) konnten Ausscheidungen des Typs Ni_4Ti_3 gefunden werden. Anhand der Beugungsaufnahmen in Richtung der $[100]_{\text{B19'}}$ -Zonenachse kann eindeutig nachgewiesen werden, dass die martensitische B19'-Phase vorliegt. Die gezeigten Reflexe (Abbildung 4.63b) wurden indiziert nach Kudoh [Kud85]. Zusätzliche Reflexe des Typs $\langle 010 \rangle$ treten aufgrund von Doppelbeugung auf.

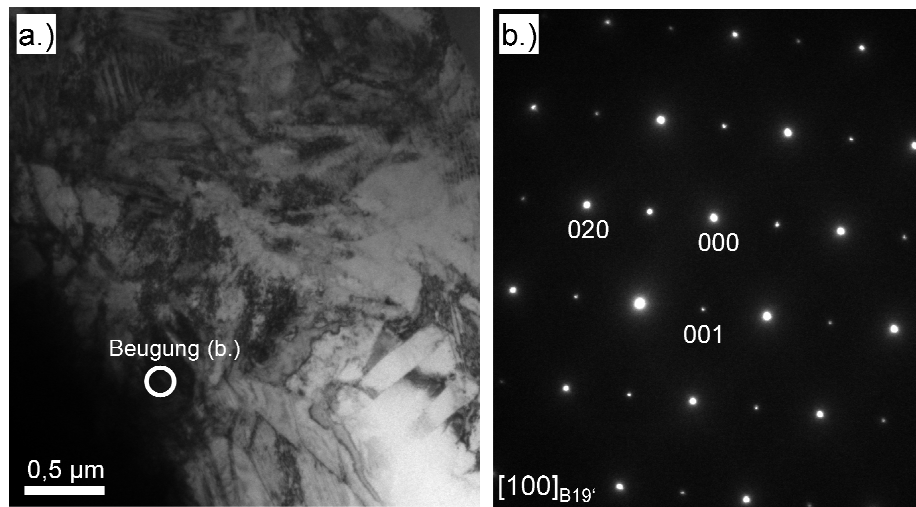


Abbildung 4.63: TEM-Analyse einer Probe der Serie WP-NT5-h, as-sintered. a.) Hellfeldaufnahme der martensitischen Mikrostruktur der Probe. b.) Beugungsaufnahme in Richtung der $[100]_{B19'}$ -Zonenachse. Die Indizierung der Reflexe erfolgte nach Kudoh [Kud85].

Die TEM-Analyse der Probe WP-NT5-h nach der Wärmebehandlung (900°C , 1h + 450°C , 1h) ist in Abbildung 4.64 dargestellt. In einer Hellfeldaufnahme in geringer Vergrößerung (Abbildung 4.64a) ist eine Korngrenze mit einer TiC-Ausscheidung erkennbar. Um die Korngrenze zeigen sich bei dieser Probe zusätzlich heterogen verteilte, an den Korngrenzen gebildete grobe Ni_4Ti_3 -Ausscheidungsteilchen (Abbildung 4.64b). Die Beugungsaufnahme in Richtung der $[111]_{B2}$ -Zonenachse (Abbildung 4.64c) zeigt, dass das Material durch die Wärmebehandlung bereits bei Raumtemperatur hauptsächlich im Austenit vorliegt. Zusätzlich konnten auch an dieser Probe, vergleichbar zur Probe MIM-NT2, as-sintered (Abbildung 4.62c), anhand der $1/7 \langle 123 \rangle$ -Reflexe eindeutig Ni_4Ti_3 -Ausscheidungsteilchen detektiert werden. Zusammenfassend erfolgte die durch die Wärmebehandlung erzielte Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Teilchen heterogen an Korngrenzen und TiC-Verunreinigungen und nicht wie bei den Proben MIM-NT2, as-sintered homogen und feinverteilt im gesamten Gefüge des porösen NiTi.

4 Ergebnisse und Diskussion

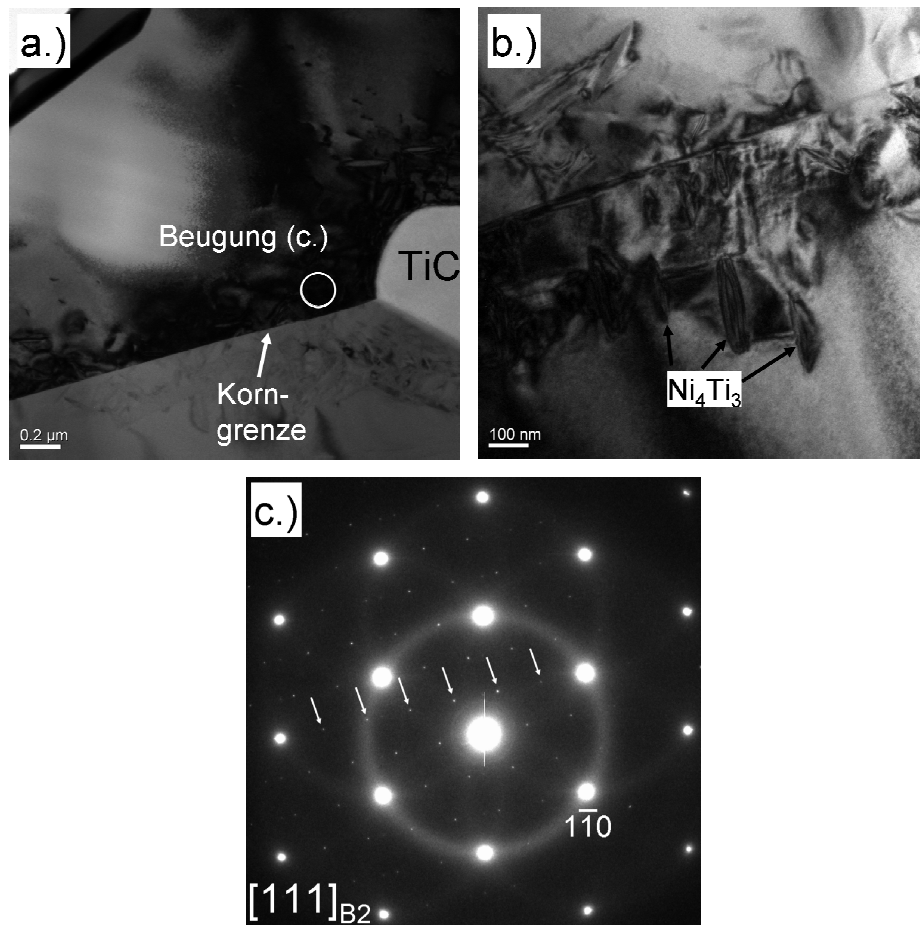


Abbildung 4.64: TEM-Analyse einer Probe der Serie WP-NT5-h, 900°C, 1h, 450°C, 1h. a.) Hellfeldaufnahme bei geringer Vergrößerung. b.) Hellfeldaufnahme einer höheren Vergrößerung, die Ni_4Ti_3 -Ausscheidungsteilchen (Pfeile) entlang von Korngrenzen zeigt. c.) Beugungsbild in Richtung der Zonenachse $[111]_{\text{B2}}$. Die Pfeile im Beugungsbild zeigen die $1/7 \langle 123 \rangle$ -Reflexe, die den Ni_4Ti_3 -Teilchen zugeordnet werden können.

Durch die Stauchungsversuche in Kombination mit den TEM-Analysen konnten für die porösen NiTi-Proben folgende Aussagen herausgearbeitet werden:

- Bei den deutlich Ni-reichen Proben MIM-NT2 (NiTi_2 : 50,6 at.% Ni) zeigte sich bei 37°C in Stauchungsversuchen ein pseudoelastischer Anteil von ca. 6% bis zu hohen Gesamtstauchungen.
- Bei Proben der gleichen Gesamtporosität, aber geringeren Ni-Gehalten (WP-NT5-c, 50,3 at.% Ni) konnte auch bei Temperaturen oberhalb von A_f nur eine geringe Pseudoelastizität der Proben im Vergleich zu MIM-NT2 nachgewiesen werden.

- Durch gezielte Wärmebehandlungen konnte bei den Proben mit geringerem Ni-Gehalt (50,3 at.% Ni, WP-NT5-h) die Festigkeit bis auf das Niveau der Probenserie WP-NT2 gesteigert werden. Die Pseudoelastizität wurde ebenfalls gesteigert, lag aber immer noch bei niedrigeren Werten als bei MIM-NT2.
- Bereits die DSC-Messungen der wärmebehandelten Proben WP-NT5-h zeigten eine deutliche Ausbildung des R-Phasenpeaks, der auf die Ausscheidung von Ni_4Ti_3 -Teilchen zurückzuführen ist.
- Durch vergleichende TEM-Analysen an den Proben WP-NT5-h, as-sintered und WP-NT5h, wärmebehandelt konnte die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Teilchen und die Stabilisierung des Austenits durch die Wärmebehandlung nachgewiesen werden.
- Bei den Proben MIM-NT2 lagen bereits im Zustand as-sintered homogen verteilte, feine Ni_4Ti_3 -Ausscheidungen vor, die somit offensichtlich direkt bei der natürlichen Ofenabkühlung in der Art und Menge entstehen, dass sie eine ausgeprägte PE ermöglichen.
- Der sich natürlich einstellende, homogene und feine Ausscheidungszustand in den Proben MIM-NT2 führt offenbar zu einer Erhöhung der Festigkeit / Fließgrenze des porösen NiTi und ist somit die Ursache für die am deutlichsten ausgeprägte Pseudoelastizität. Bei Proben aus der Serie WP-NT5-h konnten durch Wärmebehandlungen ebenfalls Ni_4Ti_3 -Teilchen ausgeschieden werden und somit die Fließgrenze erhöht und die Pseudoelastizität gesteigert werden. Die Ausscheidungsteilchen waren jedoch hier im Vergleich zu MIM-NT2, as-sintered deutlich gröber und heterogener im Gefüge verteilt, was die schwächer ausgeprägte Pseudoelastizität erklärt.

4.3.4 Energiedissipation bei der Pseudoelastizität

Die Energiedissipation wurde quantitativ für die Proben der Serie MIM-NT2 ausgewertet, da hier die Pseudoelastizitäten am deutlichsten ausgeprägt war. In Abbildung 4.65a sind die elastisch absorbierten Energien und die dissipierten Energien in Abhängigkeit der Gesamtstauchung für eine Probe der Serie MIM-NT2 bei 37°C dargestellt. Die sich daraus ergebende Dämpfungskapazität ist in Abbildung 4.65b in Abhängigkeit der Gesamtstauchung aufgetragen. Zu höheren Stauchungen steigt die Dämpfungskapazität an und läuft in einen Sättigungsbereich von ca. 70%, der bis zu hohen Stauchungen um 50% relativ konstant bleibt. Der Anstieg der Dämpfungskapazität kann darüber erklärt werden, dass die Pseudoelastizität der Proben ebenfalls ein Maximum von ca. 6,5% bei Gesamtstauchungen ab ca. 10% erreicht (vgl. Abbildung 4.56).

4 Ergebnisse und Diskussion

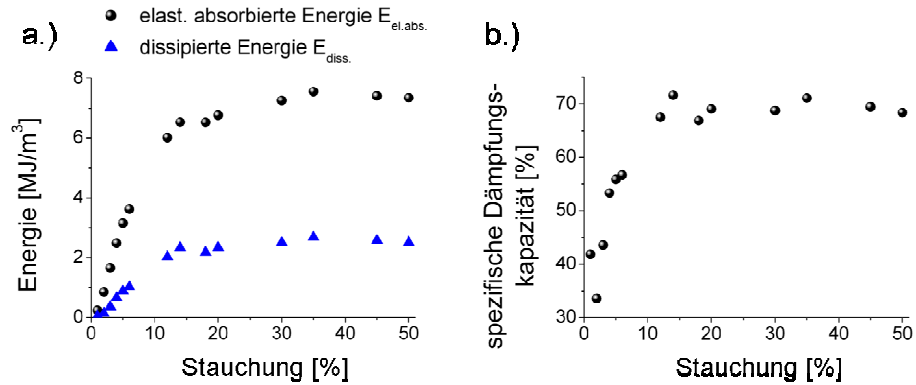


Abbildung 4.65: a.) Darstellung der elastisch absorbierten Energie und der dissipierten Energie in Abhängigkeit der maximalen Stauchung der Probe MIM-NT2 bei 37°C ($v = 0,5 \text{ mm/min}$). b.) Entwicklung der spezifischen Dämpfungskapazität in Abhängigkeit der maximalen Stauchung.

Die dissipierte Energie in Abhängigkeit der Hysteresegröße, dargestellt in Abbildung 4.66 für unterschiedliche Maximalstauchungen des Materials $\varepsilon_{max.}$, kann durch einen linearen Zusammenhang

$$y(x) = 0,305x - 0,221 \quad (4.7).$$

mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 der Linearität von 0,984 beschrieben werden. Dies zeigt zum einen, dass abhängig von der Hysteresegröße proportional mehr Energie in den jeweiligen Zyklen dissipiert wird und zum anderen, dass diese Energie unabhängig von der Maximalstauchung des Materials bis 40% bei gleichen Hysteresegrößen konstant ist. Der y-Achsenabschnitt von -0,221 der Gleichung führt zu einem x-Achsenabschnitt von 0,72%. Diese Abweichung von einer Ursprungsgeraden stimmt gut mit dem rein elastischen Verformungsvermögen der Probe MIM-NT2 überein, das mit 0,69% ermittelt wurde. Bis zu diesem Wert wird keine Energie durch die Pseudoelastizität dissipiert, da das Material rein elastisch verformt wird und es nicht zu spannungsinduzierten Phasenumwandlungen im Material kommt.

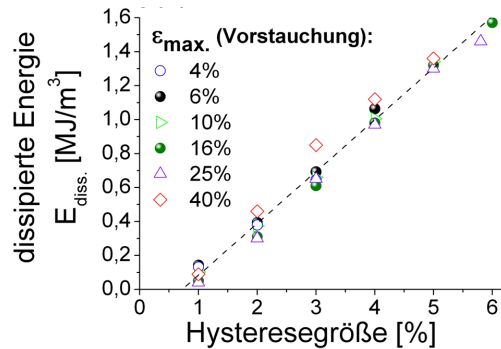


Abbildung 4.66: Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Hysteresegröße bei unterschiedlichen Vorstauchungen / maximalen Stauchungen (ϵ_{\max}) der Probe MIM-NT2 bei 37°C ($v = 0,5 \text{ mm/min}$).

Als zusätzlicher Einflussfaktor auf die Energiedissipation wurde die Porosität/Dichte an den Proben untersucht, die mit dem Pulver NiTi5 hergestellt wurden. Abbildung 4.67a zeigt, dass auch die dissipierte Energie in Abhängigkeit der Dichte gemäß des von Gibson und Ashby bereits diskutierten Gesetzes (vgl. 4.3.1, Formel (4.1)) beschrieben werden kann. Qualitativ ist der Anstieg der Pseudoelastizität mit der Dichte am Beispiel der 2%-Hystereseschleifen für die Proben WP-NT5-b bis WP-NT5-e in Abbildung 4.67b gezeigt. Dass weiterhin eine Erhöhung der Energiedissipation durch gezielte Wärmebehandlungen möglich ist, ist in Abbildung 4.67c dargestellt.

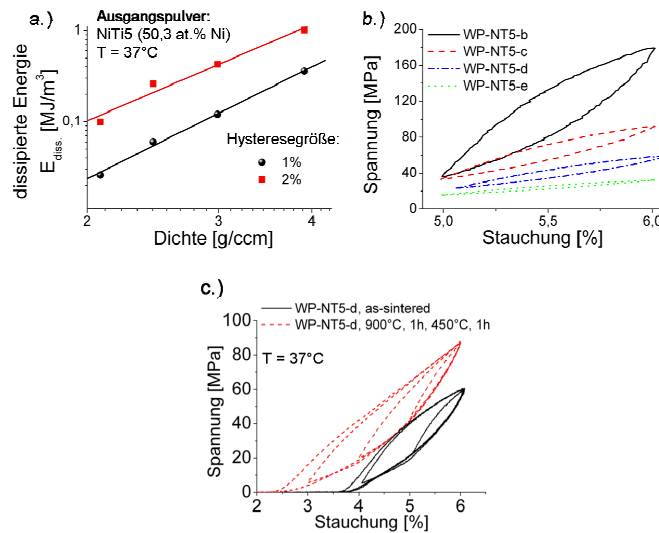


Abbildung 4.67: a.) Abhängigkeit der dissipierten Energie von der Dichte der porösen NiTi-Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c, WP-NT5-d und WP-NT5-e (doppeltlogarithmische Darstellung). b.) Qualitative Darstellung definierter 1%-Hysteresen bei Proben unterschiedlicher Porosität. c.) Darstellung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die dissipierten Energien und das Hystereseverhalten am Beispiel der Proben WP-NT5-d (as-sintered) und WP-NT5-d (900°C, 1h + 450°C, 1h).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.3.5 Ermüdung der Pseudoelastizität

Die Ermüdung der Pseudoelastizität wurde an den Proben MIM-NT2 durch weggeregelte Stauchungsversuche untersucht. Zwei Proben der Charge MIM-NT2 wurden zunächst bei 37°C mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min um 4% gestaucht und wieder vollständig entlastet. Diese Einlaufzyklen sind in Abbildung 4.68a gezeigt und zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Reproduzierbarkeit und fast vollständige Formrückgänge aus. Im Anschluss wurden die Proben mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 43 mm/min (1 Hz) bis zu einer maximalen Zyklenzahl von 230.000 bei einer konstanten Verformung von 4% ermüdet. Die Darstellung ausgewählter Zyklen des Versuchs ist in Abbildung 4.68b gezeigt. Bereits hier wird eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen an den zwei untersuchten Proben auch bei hohen Zyklenzahlen deutlich. Gleichzeitig zeigt Abbildung 4.68b, dass nach 1000 weggeregelten 4%-Zyklen die maximale Spannung bei einer Stauchung von 4% noch bei 120 MPa liegt. Die reversible Formänderung bei 1000 Zyklen wurde bereits auf ca. 3% reduziert. Mit Zunahme der Zyklenzahl findet eine weitere Abnahme der maximalen Spannungen und der Pseudoelastizität statt. Nach 230.000 Zyklen wurde das Versuchsprogramm abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt lagen die maximale Spannung und die reversible Formänderung noch bei 10 MPa bzw. 1%. Die quantitative Auswertung der maximalen Spannungen, die zur Stauchung der Proben um 4% benötigt wurden und der prozentualen Formrückgänge (bezogen auf 4%), sind in Abbildung 4.68c in Abhängigkeit der Zyklenzahl dargestellt. Die hohe Reproduzierbarkeit der Messungen wird hier besonders deutlich. Zusätzlich zeigt diese Auswertung, dass die maximale Spannung und die Pseudoelastizität nach mehr als 1000 Zyklen deutlich abfallen.

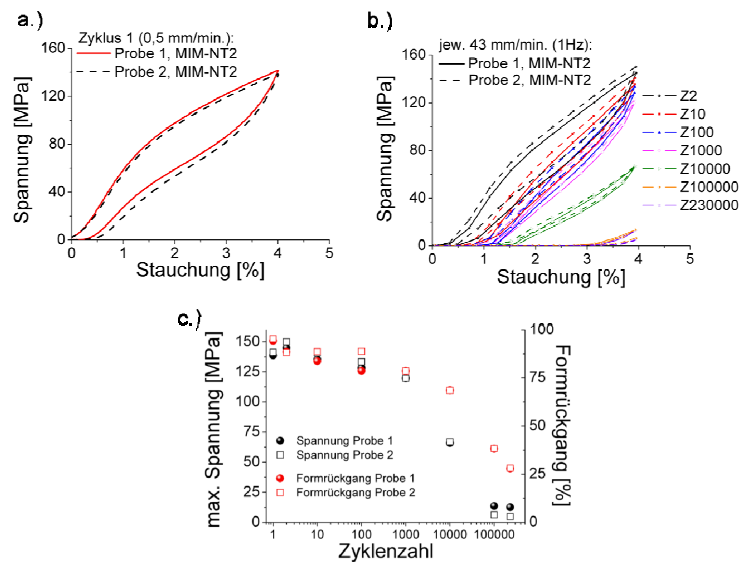


Abbildung 4.68: Weggeregelte Ermüdung der MIM-NT2 Proben mit gleichzeitiger Darstellung der Reproduzierbarkeit der Messungen. a.) Initiale 4%-Zyklen mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min b.) Ermüdung der Proben mit 43 mm/min mit einer maximalen Zyklenzahl von 230.000. c.) Auswertung der Ermüdungsversuche aus a. und b.

Abbildung 4.69a zeigt für die Versuche aus Abbildung 4.68a,b die Abhängigkeit der dissipierten und elastisch absorbierten Energien von der Zyklenzahl. Die elastisch absorbierten Energien bleiben bis zu einer Zyklenzahl ≤ 10.000 im Bereich von 1-4 MJ/m³ bei relativ hohen Werten. Die dissipierten Energien fallen aber bereits ab geringeren Zyklenzahlen stark ab. Das schnellere Abfallen der dissipierten Energie bewirkt in Verbindung mit der verhältnismäßig noch hohen elastischen Energieabsorption ein rasches Abfallen der spezifischen Dämpfungskapazität mit steigenden Zyklenzahlen (Abbildung 4.69b).

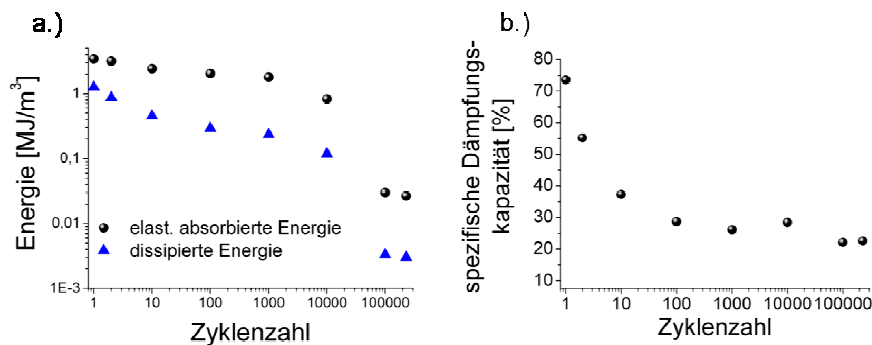


Abbildung 4.69: a.) Abhängigkeit der elastisch absorbierten und der dissipierten Energie von der Zyklenzahl. b.) Abhängigkeit der spezifischen Dämpfungskapazität von der Zyklenzahl. (Auswertung der Ergebnisse für die Probe MIM-NT2 aus Abbildung 4.68)

Der Abfall der dissipierten Energien und des Formrückgangs in Abhängigkeit der Zyklenzahl wurde bereits für dichtes NiTi von Predki et al. untersucht [Pre04]. In dieser Arbeit wird der deutlich auftretende Effekt mit einem steigenden Gehalt an Restmartensit und einer Erhöhung der Versetzungsdichte bei steigenden Zyklenzahlen erklärt. Erreicht die Versetzungsdichte ein bestimmtes Level, kann sich das Material nicht mehr vollständig zurückverformen. Die Ergebnisse für dichtes NiTi [Pre04] sind in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen an den porösen MIM-NT2 Proben. Predki beschreibt einen Abfall der spezifischen Dämpfungskapazität von einem Maximalwert von ca. 65% auf Werte von ca. 40% nach 10.000 Zyklen [Pre04]. Höhere Zyklenzahlen wurden nicht untersucht. Allgemein gibt es in der Literatur kaum Hinweise zur Ermüdung von NiTi bei hohen Zyklenzahlen und großen Deformationen, so dass die vorliegende Arbeit diesbezüglich neue Erkenntnisse liefert.

Im Folgenden wird gezeigt, dass neben dem bekannten Ermüdungsverhalten von dichtem NiTi durch die Erhöhung der Versetzungsdichten [Pre04] auch noch die Porosität und die Verunreinigungsphasen einen deutlichen Einfluss auf die Ermüdung des porösen Materials haben. Abbildung 4.70 zeigt die Mikrostruktur einer MIM-NT2 Probe nach 230.000 Zyklen bis 4% Stauchung nach den Versuchen aus Abbildung 4.68a,b. Bei der Übersichtsaufnahme (Abbildung 4.70a) fällt keine signifikante Änderung der Porenstruktur auf. Bei höheren Vergrößerungen (Abbildung 4.70b,c) wird deutlich, dass die Bildung von Mikrorissen zum Versagen der Stege der porösen Struktur führt. Diese Mikrorisse werden zum einen durch die

4 Ergebnisse und Diskussion

noch vorhandenen Mikroporen initiiert (Abbildung 4.70b), die durch ihre geringen Radien eine hohe Kerbwirkung haben. Zusätzlich werden Mikrorisse auch an den spröden $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen initiiert (Abbildung 4.70c). Diese Phasen wurden bereits in Zugversuchen an pulvermetallurgischem, dichtem NiTi als Riss auslösend diskutiert [Men06, Men08].

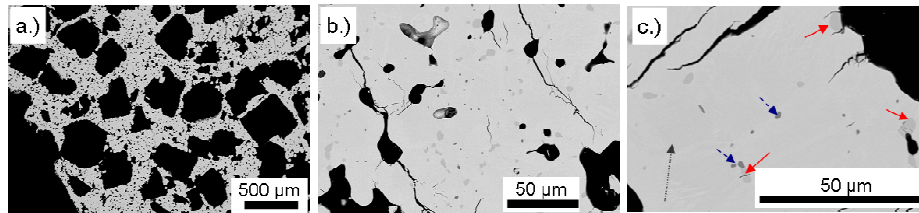


Abbildung 4.70: REM-BSE-Aufnahmen einer MIM-NT2 Probe nach 230.000 Zyklen bis 4% Stauchung. a.) Übersichtsaufnahme der porösen Struktur. b.) Vergrößerte Struktur mit Mikroporen als Rissbildner. c.) Höchste Vergrößerung mit Phasenanalyse (schwarzer Pfeil = NiTi-Matrix, roter Pfeil = $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$, blauer, gestrichelter Pfeil = TiC).

Um den Einfluss von höheren Maximalstauchungen auf die Ermüdung zu untersuchen, wurden weitere Proben der MIM-NT2 Serie zunächst bei 37°C mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min um 16% gestaucht, im Anschluss wieder vollständig entlastet und wieder um 16% gestaucht. Nach diesem Einlaufzyklus (Abbildung 4.71a) wurden die Proben mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 43 mm/min (1 Hz) bis zu einer maximalen Zyklenzahl von 900 zwischen einer Stauchung von 16% und 12% weggeregelt ermüdet. Auch wenn das Einlaufverhalten aus Abbildung 4.71a keine gute Reproduzierbarkeit der beiden untersuchten Proben zeigt, verläuft die Ermüdung, dargestellt in Abbildung 4.71b und ausgewertet in Abbildung 4.71c, vergleichbar. Bereits nach 900 Zyklen ist deutlich, dass das Material durch die Vorstauchung schneller ermüdet. Die Proben verformen sich zwar noch um die vollen 4% zurück, jedoch verschiebt sich die gesamte Hysterese zu deutlich niedrigeren Spannungswerten (Abbildung 4.71c).

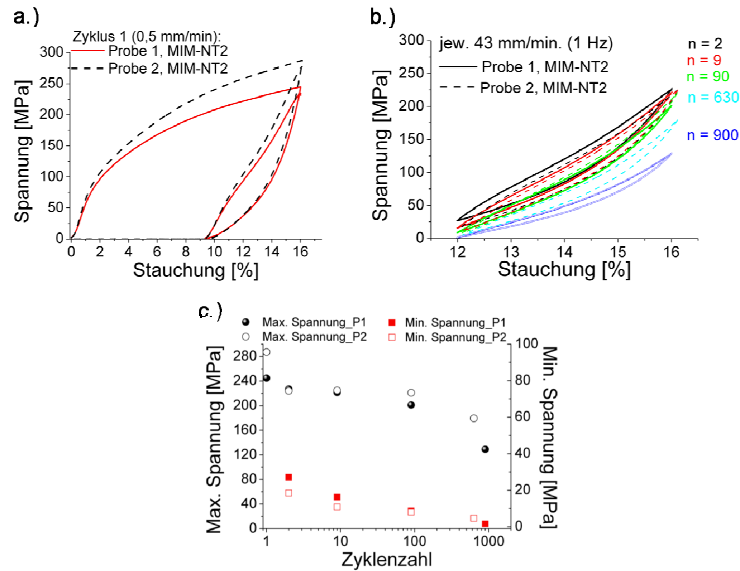


Abbildung 4.71: Weggeregelte Ermüdung der MIM-NT2 Proben nach einer Vorstauchung um 16%. a.) Initiale 16%-Zyklen mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min: 0%-16%-vollständige Entlastung-16%. b.) Ermüdung der Proben zwischen 16% und 12% Stauchung mit 43 mm/min bis zu einer maximalen Zyklenzahl von 900. c.) Auswertung der Ermüdungsversuche aus a. und b.

Insbesondere die dissipierte Energie nimmt bei den Versuchen aus Abbildung 4.71 mit ansteigenden Zyklenzahlen schnell ab. Quantitativ ist dies in Abbildung 4.72a ausgewertet. Da die elastisch absorbierte Energie gleichzeitig auf einem relativ konstantem Level im Bereich von 3-5 MJ/m³ verbleibt, sinkt die spezifische Dämpfungskapazität, dargestellt in Abbildung 4.72b, bereits nach 900 Zyklen auf einen Wert von ca. 25%.

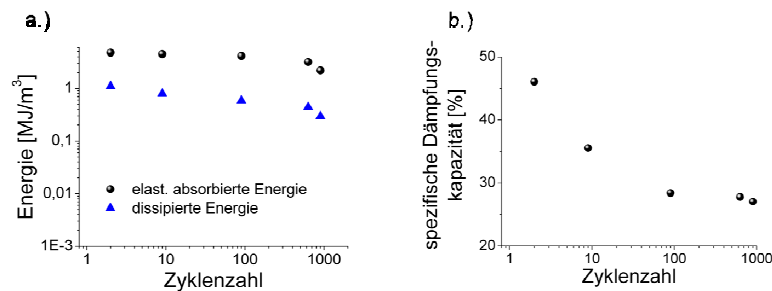


Abbildung 4.72: a.) Abhängigkeit der elastisch absorbierten und der dissipierten Energie von der Zyklenzahl. b.) Abhängigkeit der spezifischen Dämpfungskapazität von der Zyklenzahl. (Auswertung der Ergebnisse für die Probe MIM-NT2 aus Abbildung 4.71)

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Optimierung der Ermüdung der Pseudoelastizität wurden weitere Versuche an den MIM-NT2 Proben durchgeführt. Zum einen wurde versucht, die Mikroporosität durch heißisostatisches Pressen (1065°C, 100 MPa, 3h) nachzuverdichten. Die erzielte Nachverdichtung war jedoch nur sehr gering. Zusätzlich wurde durch das vergleichsweise schlechte Vakuum der HIP-Anlage die Sauerstoffverunreinigung deutlich erhöht. Der höhere Verunreinigungsgrad hatte den größeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, so dass die Proben noch schneller ermüdeten.

Das Lösungsglühen der Proben bei 900°C für 1h mit einer anschließenden Wärmebehandlung für 1h bei 450°C zeigte ebenfalls eine Verschlechterung der Ermüdungseigenschaften der Proben MIM-NT2. In der Literatur wird eine Verbesserung der Ermüdung von NiTi durch gezielte Wärmebehandlungen beschrieben [Hec03, Wag04]. Als Ursache für das gegenläufige Verhalten bei pulvermetallurgischem, porösem NiTi wird angenommen, dass sich auch bei der Wärmebehandlung der Sauerstoffanteil erhöht und dieser Effekt einen größeren Einfluss auf die Ermüdung hat als ein gezielter Ausscheidungszustand der Ni_4Ti_3 -Teilchen.

Zusätzlich zur weggeregelten Ermüdung der MIM-NT2-Proben bei konstanten Temperaturen von 37°C mit verhältnismäßig geringen Frequenzen und hohen Amplituden wurden an den Proben WP-NT5-d kraftgeregelte Druckschwellversuche bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 50 Hz und maximalen Zyklenzahlen von $> 4 \cdot 10^6$ durchgeführt. Hierbei wurde zusätzlich der Einfluss einer gezielten Wärmebehandlung sowie von Oberflächenbehandlungen auf die Ermüdung der Proben untersucht.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 4.73 dargestellt. Die gewählten Maximalspannungen wurden zuvor in statischen Druckversuchen ermittelt und entsprechen $0,4 \cdot \sigma_{0,2}$, $0,6 \cdot \sigma_{0,2}$ und $0,8 \cdot \sigma_{0,2}$. Zusätzlich wurden die Proben mit $1,5 \cdot \sigma_{0,2}$ zyklisch belastet, wobei hier alle Proben im Bereich von 200.000 bis 1.000.000 Zyklen versagten. Bei den geringeren Maximalspannungen hingegen (Abbildung 4.73a) versagte keine der untersuchten Proben bis zu einer maximalen Zyklenzahl $> 4 \cdot 10^6$. Durch eine Präzisionswaage (0,001 g) konnte zusätzlich kein Masseverlust vor und nach den Versuchen an den Proben festgestellt werden. Diese Ergebnisse deuten auf eine für biomedizinische Anwendungen ausreichende Versinterung der NiTi-Stege hin.

Die verbleibenden Stauchungen nach Durchlaufen der maximalen Zyklenzahl waren bei den nicht wärmebehandelten Proben mit bis zu 1,5% relativ hoch. Die wärmebehandelten Proben hingegen zeigten bei einer Spannung von 30 MPa ($0,8 \cdot \sigma_{0,2}$) lediglich eine verbleibende Stauchung von ca. 0,5%. Durch ein Erhitzen der Proben auf Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$ konnte jedoch bei allen Proben die plastische Verformung nahezu vollständig rückgängig gemacht werden. Die verbleibende Stauchung der nicht wärmebehandelten Proben war nach der Erhitzung auf $T > 100^\circ\text{C}$ für alle Proben $< 0,1\%$. Bei den wärmebehandelten Proben war der 1WE geringer ausgeprägt. Die verbleibenden Stauchungen lagen im Bereich von 0,2-0,25%. Die Oberflächenbehandlung der Proben (as-sintered bzw. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$) hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Dauerfestigkeit der Proben bzw. auf den Formrückgang nach einem anschließenden Erhitzen. Die Oberflächenbehandlung, die aus der Literatur für poröses NiTi bekannt ist [Wu08, Wu08b], zeigte in Zellkulturversuchen in dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4.4.3) widererwartend einen stark negativen Einfluss auf die Biokompatibilität. Trotzdem ist es

bemerkenswert, dass das Aufbringen einer keramischen Schicht keinen negativen Einfluss auf die hier dargestellten Ermüdungsversuche hatte.

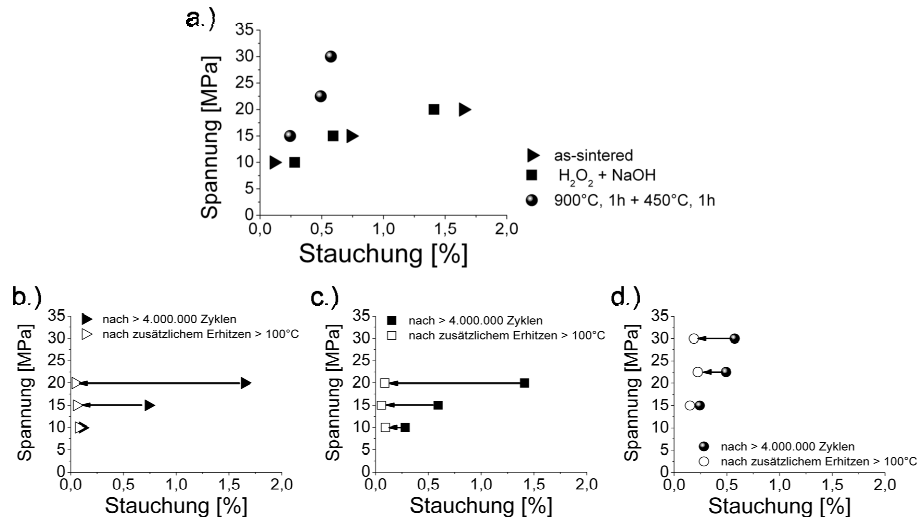


Abbildung 4.73: Dauerfestigkeit der Proben WP-NT5-d nach $> 4 \cdot 10^6$ Zyklen. a) Darstellung der Stauchung nach unterschiedlichen Maximalbelastungen für unterschiedlich behandelte WP-NT5-d Proben (as-sintered, NaOH + H₂O₂, wärmebehandelt). b., c., d.) Formrückgang durch Erhitzen nach der Ermüdung für die Proben b.) WP-NT5-d as-sintered, c.) WP-NT5-d H₂O₂ + NaOH, d.) WP-NT5-d 900°C, 1h, 450°C, 1h (wärmebehandelt).

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.73 können zusammenfassend wie folgt interpretiert werden:

- Die Wärmebehandlung der Proben führt zur Bildung der R-Phase und verschiebt gleichzeitig die Phasenumwandlungstemperatur, wodurch das Material bereits bei Raumtemperatur einen höheren Austenitanteil hat.
- Die nicht wärmebehandelten, rein martensitischen Proben zeigen unabhängig von der Oberflächenbehandlung nach den $> 4 \cdot 10^6$ Zyklen höhere bleibende Verformungen als wärmebehandelte Proben.
- Die verbleibenden Verformungen sind pseudoplastisch und können durch ein Erhitzen über A_F nahezu vollständig rückgängig gemacht werden (1WE).
- Bei den wärmebehandelten Proben liegt ebenfalls ein pseudoplastischer Anteil vor. Nach dem Erhitzen verbleiben jedoch irreversible Verformungen in der Größenordnung 0,2-0,25%.

Es ist allgemein festzuhalten, dass die Proben eine sehr gute Dauerfestigkeit zeigten. Alle Proben konnten bei Spannungen bis $0,8 \cdot \sigma_{0,2}$ kraftgeregelt ohne ein Versagen der Proben mit mehr als $4 \cdot 10^6$ Zyklen belastet werden. Die relativ hohen verbleibenden Stauchungen bei den martensitischen Proben (ohne Wärmebehandlung) resultieren wahrscheinlich aus lokalen Entzwilligungen der Martensitstruktur und somit pseudoplastischen Verformungen. Bei hochporösem NiTi ist davon auszugehen, dass selbst bei $\sigma < \sigma_{0,2}$ an dünnen Stegen die

4 Ergebnisse und Diskussion

Entzwilligung der Martensitstruktur auftritt, da es dort zu Spannungsüberhöhungen kommen kann. Diese pseudoplastischen Verformungen waren jedoch nach dem Erhitzen der Proben nahezu vollständig reversibel (1WE). Bei einem Mischgefüge aus Martensit und Austenit (wärmebehandelte Proben) wird auch hier der Martensit selbst bei $\sigma < \sigma_{0,2}$ teilweise entzwilligt. Dieser Anteil ist auch bei diesen Proben pseudoplastisch und somit durch ein Erhitzen auf $T > A_F$ reversibel. In den austenitischen Bereichen der wärmebehandelten Proben kommt es hingegen offenbar zu irreversiblen Versetzungsbildungen. Als Ursache kann hierbei die Unterdrückung der Pseudoelastizität durch z.B. Ausscheidungen oder zu hohe Verformungsgeschwindigkeiten angenommen werden.

Vergleichbare Messungen sind für NiTi aus der Literatur, insbesondere für poröses NiTi, nicht bekannt. Die in den Druckschwellversuchen erreichten Ergebnisse unterstützen die bisher allgemein diskutierten guten mechanischen Eigenschaften des in dieser Arbeit hergestellten pulvermetallurgischen, porösen NiTi.

4.4 Biologische Eigenschaften von pulvermetallurgischem, porösem NiTi

Die im Folgenden vorgestellten biologischen und elektrochemischen Untersuchungen an den porösen NiTi-Proben wurden von Projektpartnern des SFB 459 in Bochum durchgeführt. Die Zellkulturversuche wurden von Tim Habijan am Universitätsklinikum Bergmannsheil (Teilprojekt C6) durchgeführt und sind ebenfalls Teil seiner Doktorarbeit. Die Korrosionseigenschaften der porösen NiTi-Proben wurden von Christian Leson (Teilprojekt A5) untersucht.

4.4.1 Einfluss der NiTi-Partikelgröße auf die Biokompatibilität

Zur Ermittlung der für eine Zellbesiedlung am besten geeigneten Partikelgrößenfraktion des NiTi-Pulvers und der daraus resultierenden Oberflächenmorphologie wurden hMSCs für 8 Tage auf gesinterten NiTi-Proben kultiviert, die durch Sinterung von Pulverschüttungen unterschiedlicher Fraktionen hergestellt wurden. Die Oberflächenbeschaffenheit der Proben verändert sich hierbei, wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert. Der Einfluss der Oberflächen auf die Viabilität und Proliferation der Zellen wurde analysiert. Die Nickelfreisetzung ins Zellkulturmedium wurde ebenfalls bestimmt.

Abbildung 4.74 zeigt fluoreszenzmikroskopische Analysen eingefärbter hMSCs auf den Proben unterschiedlicher Oberflächen. Vitale Zellen sind in diesen Aufnahmen durch den Farbstoff Calcein-AM grün, avitale Zellen werden durch Prodiimid rot gefärbt. Die Fluoreszenzaufnahmen wurden anschließend phasenanalytisch (rot / grün) quantifiziert.

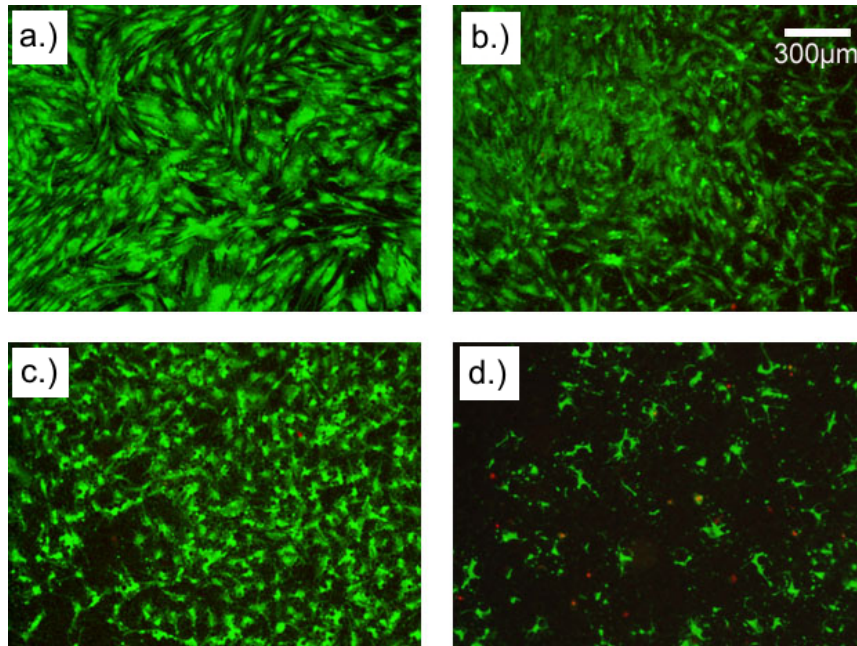


Abbildung 4.74: Fluoreszenzaufnahmen von hMSCs nach 8 Tagen auf unterschiedlichen NiTi-Proben (a.) PS-NT1-1-polier, b.) PS-NT1-2, c.) PS-NT2-3, d.) PS-NT3-4) und anschließender Markierung mittels Calcein-AM (grün → lebende Zellen) und Prodiumiodid (rot → tote Zellen).

Die Quantifizierung der Fluoreszenzaufnahmen ist in Abbildung 4.75 dargestellt. Auf den NiTi-Proben PS-NT1-1-polier, PS-NT1-2 und PS-NT2-3 befinden sich signifikant mehr Zellen als auf den Proben PS-NT3-4. Rot fluoreszierende, tote Zellen befinden sich hauptsächlich auf der rauesten Probe PS-NT3-4. Die Grobfraction des NiTi-Pulvers $> 45 \mu\text{m}$, die auch für das MIM-Verfahren durch eine geringe Sinteraktivität nachteilig ist, bedingt Oberflächen bei den gesinterten Proben, die auch für das Aufwachsen und die Proliferation von Zellen ungeeignet sind. Bei den Pulverfraktionen $< 45 \mu\text{m}$ ist der Unterschied nicht signifikant, so dass aus biologischer Sicht eine Wahl der Feinfraktion $< 25 \mu\text{m}$ nicht von erhöhtem Vorteil für die Zellproliferation ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

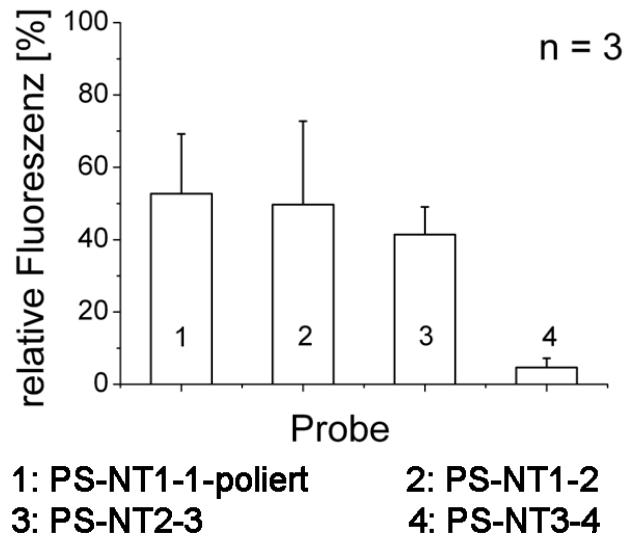


Abbildung 4.75: Phasenanalyse von mit Calcein-AM gefärbten hMSCs. Die Zellen wurden für 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen kultiviert. Die besiedelte Fläche (grüne = vitale Zellen) ist in Prozent der Gesamtfläche der Probe dargestellt.

Die durchschnittliche Nickel-Freisetzung ist nach 8 Tagen bei den NiTi-Proben PS-NT3-4 mit 310 µg/L maximal (Abbildung 4.76). Die anderen untersuchten Proben setzen signifikant weniger Nickel frei. Die Ni-Freisetzung korreliert sehr wahrscheinlich direkt mit der höher zugänglichen Oberfläche, die mit der schlechten Versinterung der Proben und der dadurch entstehenden offenen Mikroporosität korreliert. Es wurden noch weitere Analysen der Biologen zum Einfluss des verwendeten Pulvers auf die Biokompatibilität durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden und gleiche Ergebnisse zeigen. Zusammenfassend ist das verwendete Pulver der größten Partikelfraktion > 45 µm für das Aufwachsen und die Proliferation von Zellen am wenigsten geeignet. Da auch für den MIM-Prozess eine Pulverfraktion von 25-45 µm verwendet wird, ist eine gute Korrelation der Zellkulturversuche auf den porösen Proben zu erwarten.

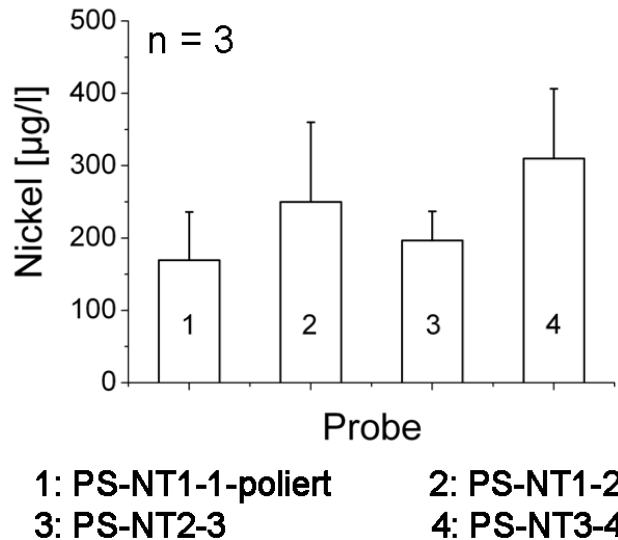
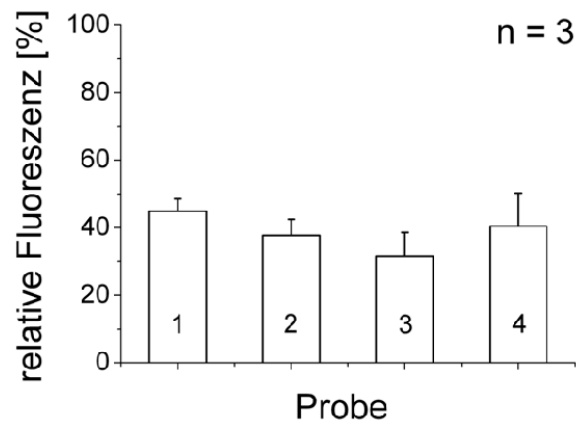


Abbildung 4.76: Quantifizierung der Nickelfreisetzung. HMSCs wurden für 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Rauheit kultiviert. Der Nickelgehalt der Zellkulturüberstände wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie gemessen ($n = 3$).

4.4.2 Einfluss der Porosität auf die Biokompatibilität

Um den Einfluss unterschiedlicher Porositäten auf die Biokompatibilität der Proben zu untersuchen, wurden die NiTi-Proben WP-NT5-b, WP-NT5-c, WP-NT5-d und WP-NT5-e auf ihre biologischen Eigenschaften untersucht. Die Proben wurden alle im Zustand as-sintered elektrolytisch poliert. Diese Oberflächenbehandlung stellte sich im Laufe der Arbeit als negativ für die Biokompatibilität heraus (Kapitel 4.4.3). Trotzdem kann durch die einheitliche Oberflächenbehandlung der hier diskutierten Proben der Einfluss der Porosität auf die Biokompatibilität untersucht werden. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen nach 8 Tagen Inkubationszeit sind in Abbildung 4.77 quantitativ ausgewertet. Es zeigt sich abhängig von der Porosität kein signifikanter Unterschied in der Proliferation der hMSCs auf den porösen NiTi-Proben. Weitere, in dieser Arbeit nicht dargestellte Versuche der Biologen, unterstützen diese Ergebnisse.

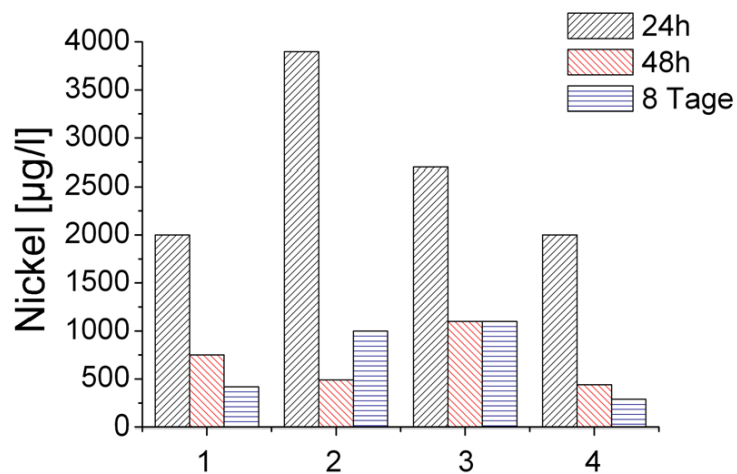
4 Ergebnisse und Diskussion



1: WP-NT5-a (0 Vol.% NaCl) 2: WP-NT5-b (30 Vol.% NaCl)
3: WP-NT5-c (50 Vol.% NaCl) 4: WP-NT5-e (70 Vol.% NaCl)

Abbildung 4.77: Einfluss der Porosität auf die Viabilität der hMSCs. Die Zellen wurden für 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität kultiviert und mit Calcein-AM gefärbt. Die Fluoreszenz ist in Prozent der Kontrolle dargestellt. Als Kontrolle dienten hMSCs, die parallel in der Kavität einer 24-Loch-Zellkulturplatte kultiviert wurden.

Die Quantifizierung der Ni-Freisetzung in Abhängigkeit der Porosität ist in Abbildung 4.78 dargestellt. Es zeigte sich deutlich, dass in den ersten 24h das meiste Ni aus allen porösen Proben freigesetzt wurde. Die Freisetzung lag im Bereich von 2000-4000 µg/l. Nach 24h wurde das Zellkulturmedium ersetzt und die Proben wurden in eine neue Zellkulturplatte umgesetzt. Bei längeren Zeiten sank der Ni-Austritt signifikant auf 250-750 µg / l. Die geringsten Ni-Freisetzungen wurden an den untersuchten Proben höchster Porosität nach 8 Tagen Inkubation gemessen (WP-NT5-e). Offensichtlich hat die größere Oberfläche der hochporösen Probe keinen wesentlichen Einfluss auf die Ni-Freisetzung. Die Werte aus Abbildung 4.78 beziehen sich jedoch lediglich auf eine Messung, da am Ende dieser Arbeit weitere Messungen zur Reproduzierbarkeit noch nicht vorlagen. Diese werden jedoch in der Promotion von Tim Habijan vorgestellt und diskutiert.



1: WP-NT5-a (0 Vol.% NaCl) 2: WP-NT5-b (30 Vol.% NaCl)
 3: WP-NT5-c (50 Vol.% NaCl) 4: WP-NT5-e (70 Vol.% NaCl)

Abbildung 4.78: Quantifizierung der Nickelfreisetzung in Abhängigkeit der Porosität. HMSCs wurden für 24h, 48h und 8 Tage auf NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität kultiviert. Der Nickelgehalt der Zellkulturüberstände wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie gemessen. Nach den genannten Zeiten wurden die Proben in neue Zellkulturschalen mit neuem Nährmedium umgesetzt.

4.4.3 Einfluss der Oberflächenbehandlungen auf die Biokompatibilität

An den Proben WP-NT5-d (60 Vol.% NaCl-355-500) wurde versucht, durch gezielte Oberflächenbehandlungen die Biokompatibilität des porösen NiTi zu optimieren und die Ni-Freisetzung zu reduzieren. Ausgewählte Oberflächenbehandlungen wurden zunächst metallographisch untersucht und diskutiert. Im Anschluss werden die biologischen und elektrochemischen Ergebnisse diskutiert.

Oberflächenbehandlungen:

1a Elektrolytisches Polieren: Beim elektrolytischen Polieren werden Unebenheiten auf NiTi-Proben gezielt minimiert. Die passivierende TiO_2 -Schicht wird dabei teilweise abgetragen, gleichzeitig bildet sich jedoch auch eine neue, homogene Passivschicht aus. Die Homogenität des Oxidschichtwachstums kann im Anschluss an das elektrolytische Polieren z.B. durch Kochen in Wasser verbessert werden. Beim elektrolytischen Polieren pulvermetallurgischer, poröser NiTi-Proben kann es durch lokale Spannungsüberhöhungen zum bevorzugten Ätzangriff an Porenstegen oder einzelnen Pulverpartikeln kommen. Typische Ätzstrukturen, die durch zu lange Polierzeiten oder zu hohe Spannungen erzeugt werden, sind in Abbildung 4.79 dargestellt. Allgemein war es schwierig, geeignete Polierzeiten und -spannungen einzustellen, weshalb sich diese Methode für poröses, pulvermetallurgisches NiTi als ungeeignet herausstellte.

4 Ergebnisse und Diskussion

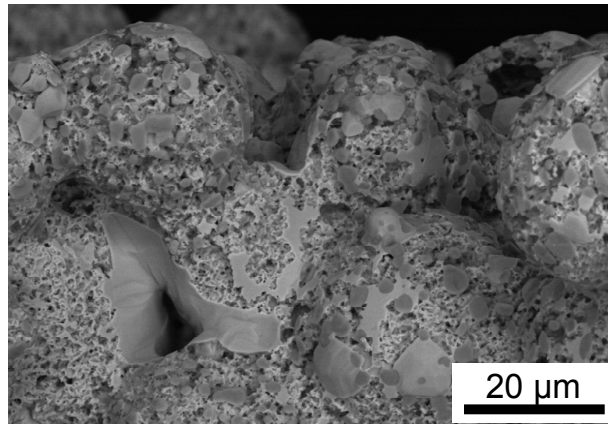


Abbildung 4.79: REM-SE-Aufnahme einer Ätzstruktur von porösem NiTi, das zu lange elektrolytisch poliert wurde.

Ib Kochen in H_2O_2 und NaOH: Wu beschreibt die Bildung einer bioaktiven Na_2TiO_3 -Schicht durch eine Behandlung von porösem NiTi in H_2O_2 mit einer unmittelbar anschließenden Ätzung der Probe in NaOH, die sich positiv auf die biologischen Eigenschaften des NiTi auswirkte [Wu08, Wu08b]. Eine Oberflächenanalyse mit Hilfe des REM und EDX an einer WP-NT5-d Probe, die auf diese Weise behandelt wurde, ist in Abbildung 4.80 dargestellt. Die Oberflächenmorphologie aus Abbildung 4.80a,b ist vergleichbar zu den REM-Aufnahmen von Wu et al. [Wu08]. Die EDX-Analysen zeigen zusätzlich, dass die Schicht Na-reich ist. Gleichzeitig werden durch die EDX-Analysen auch hohe Ni-Anteile in den Schichten deutlich, die laut Wu et al. erst in den unteren Lagen nach den Beschichtungen auftreten [Wu08b].

Die Oberflächenbehandlung stellte sich in den biologischen Tests, die im weiteren Verlauf dargestellt werden, als negativ für die Proliferation von hMSCs heraus. Eine Optimierung der Methode wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

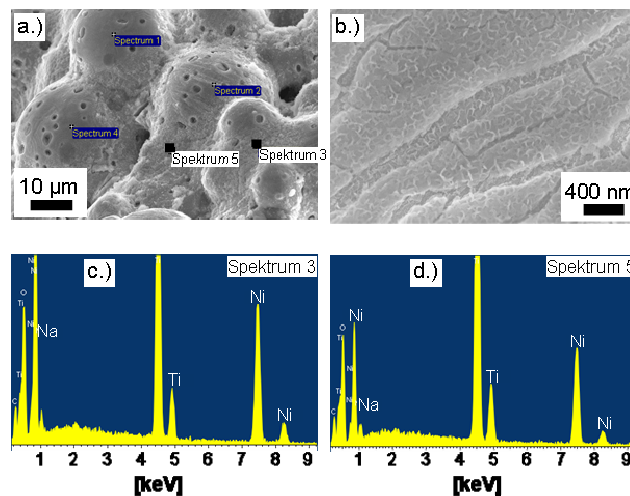


Abbildung 4.80: a.,b.) REM-Aufnahmen der Oberfläche einer mit H_2O_2 und NaOH behandelten WP-NT5-d Probe mit beispielhaften EDX-Spektren (c., d.).

Ic ALD von TiN: Mit Hilfe des ALD Prozesses wurden die Proben WP-NT5-d mit TiN beschichtet. Gleichzeitig wurden Referenzproben aus dichtem NiTi, aus dichtem Titan und WP-Ti-2 Proben im gleichen Lauf beschichtet. Die Proben sind vergleichend zu den unbehandelten Proben in Abbildung 4.81 gezeigt. Die bräunlich-goldene Verfärbung der Proben deutet die Bildung der TiN-Schicht an. Diese konnte jedoch mit Hilfe des REM nicht detektiert werden.

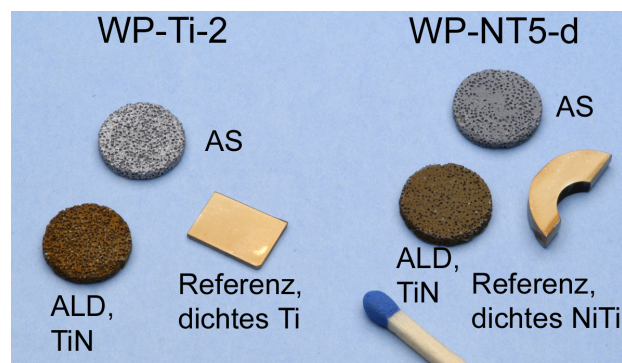


Abbildung 4.81: NiTi und Ti-Proben vor und nach der TiN-Beschichtung.

An den dichten Referenzproben wurde mit Hilfe von TOF-SIMS Analysen gezeigt, dass eine TiN-Schicht auf den Proben aufgewachsen ist. Abbildung 4.82 zeigt die Analyse der dichten Ti-Probe und der dichten NiTi-Probe. Insbesondere an Abbildung 4.82b wird deutlich, dass bis zu

4 Ergebnisse und Diskussion

einer bestimmten Tiefe TiN eindeutig detektierbar ist, danach fällt dieses Signal ab. Eine Quantifizierung der Schichtdicke ist auch über diese Methode nicht möglich.

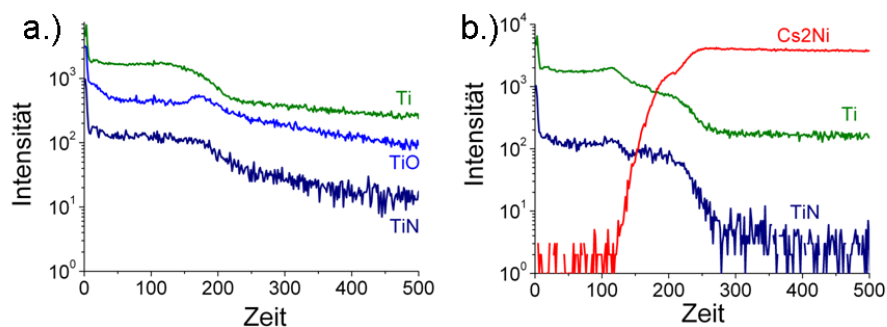


Abbildung 4.82: TOF-SIMS Analysen an den TiN beschichteten dichten Referenzproben. a.) Titan, b.) NiTi.

Mit Hilfe von XPS wurde an den mit TiN beschichteten porösen Proben WP-NT5-d und WP-Ti-2 Oberflächen-Analysen durchgeführt. Als Referenz diente die unbeschichtete Probe WP-NT5-d. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.83 dargestellt. Auch wenn die Eindringtiefe dieser Methode sehr gering ist, zeigt Abbildung 4.83a deutlich, dass bei der beschichteten Probe WP-NT5-d oberflächennah kein Ni nachgewiesen werden kann. Vergleichend zeigt die unbeschichtete Probe, as-sintered deutliche Ni-Peaks. In Abbildung 4.83b,c zeigt sich zusätzlich ein deutliches TiN-Signal, dass bei der unbeschichteten Probe erwartungsgemäß nicht auftrat.

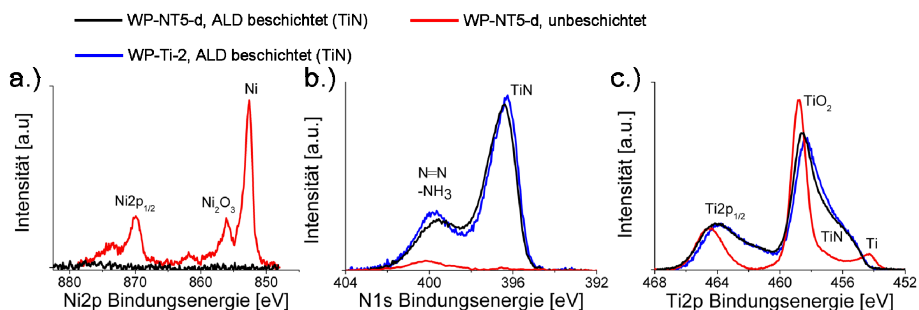
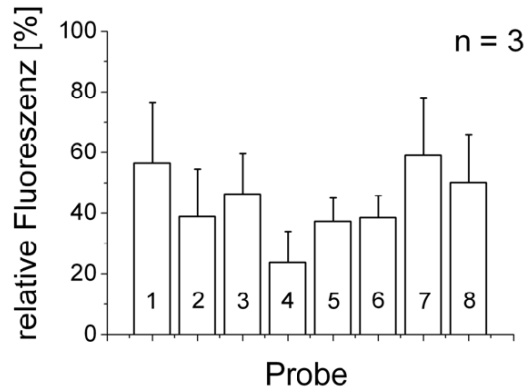


Abbildung 4.83: XPS-Analysen an den Proben WP-NT5-d, TiN-beschichtet, WP-NT5-d, unbeschichtet und WP-Ti-2, TiN-beschichtet. a.) Darstellung der Ni-Peaks, b.) N-Peaks, c.) Ti-Peaks.

II Zellkulturversuche: Auf den WP-NT5-d Proben unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen wurden für 8 Tage hMSCs kultiviert. Die Auswertung der anschließenden Fluoreszenzanalyse ist in Abbildung 4.84 dargestellt. Die mit H₂O₂ und NaOH behandelte Probe zeigt hierbei deutlich die geringste relative Fluoreszenz. Die WP-NT-5-d Proben im Zustand as-sintered zeichnen sich in diesen Messungen durch die höchste relative Fluoreszenz der porösen NiTi-

Proben aus. Die Werte sind vergleichbar zu den WP-Ti-2 Referenzproben und besser als die WP-Ti64-2 Proben.



Alle (1-6) Proben WP-NT5-d, 60%, 355-500 µm

1: as-sintered 2: e-poliert + gekocht 3: gekocht
4: H₂O₂ + NaOH 5: ALD - TiN 6: passiviert
7: WP-Ti-2 8: WP-Ti64-2

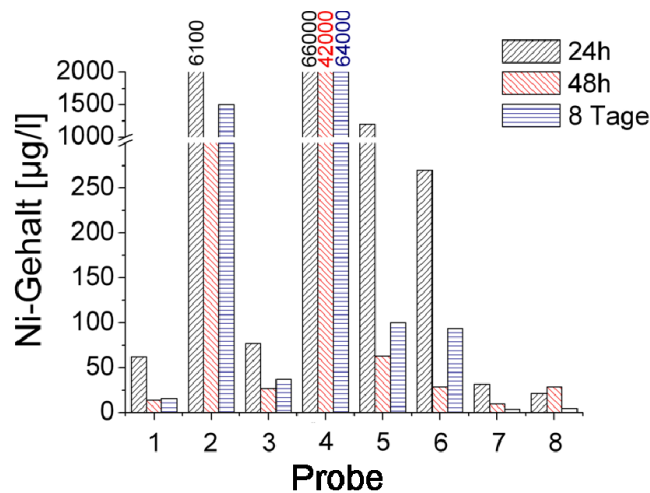
Abbildung 4.84: Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen auf die Viabilität der hMSCs. Die Zellen wurden für 8 Tage auf unterschiedlich behandelten NiTi-Proben kultiviert und mit Calcein-AM gefärbt. Die Fluoreszenz ist in Prozent zur Kontrolle dargestellt. Als Kontrolle dienten hMSCs die im gleichen Versuch in der Kavität einer 24-Loch-Zellkulturplatte ohne Probe kultiviert wurden.

Bei der Quantifizierung zur Ni-Freisetzung (Abbildung 4.85) zeigten ebenfalls die unbehandelten Proben (WP-NT5-d, as-sintered) die niedrigsten Werte. Insbesondere die Oberflächenbehandlungen mit H₂O₂ und NaOH und des elektrolytischen Polierens stellten sich als extrem ungünstig im Bezug auf die Ni-Freisetzung heraus. Ni-Gehalte, die um bis zu einen Faktor 1000 höher lagen, als die Werte für das unbehandelte poröse NiTi, wurden bei diesen Oberflächenbehandlungen ermittelt. Auch die Methode des Passivierens und des ALD zeigten tendenziell Verschlechterungen und sind offenbar nicht für die Biokompatibilität der porösen NiTi-Proben förderlich. Als positives Ergebnis ist jedoch hervorzuheben, dass die Ni-Freisetzungen aus den unbehandelten Proben sehr gering waren. Tolerierbare Ni-Grenzwerte für hMSCs von < 11.000 µg / l [Hab07] wurden deutlich nach 24h, 48h bzw. 8 Tagen Inkubationszeit mit 12-62 µg / l unterschritten. Bei Ni-Allergikern sind die zulässigen Ni-Schwellenwerte deutlich reduziert [Min06]. Durch die sehr geringen Werte < 20 µg / l nach 48h könnten jedoch selbst hier die zulässigen Grenzwerte bei den Proben as-sintered erreicht werden. Das verbleibende Restrisiko der Ni-Freisetzung wird bei Ni-Allergikern aber mit hoher Wahrscheinlichkeit immer die knochenähnlichen Eigenschaften des NiTi dominieren. Selbst bei etablierten Implantatwerkstoffen wie 316L kann es zu allergischen Reaktionen kommen [Ros87], so dass auch hier Ni-freie Implantate aus z.B. Titan und Ti-6Al-4V bevorzugt werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass es selbst nach der Implantation von reinem Titan zu

4 Ergebnisse und Diskussion

allergischen Reaktionen kommen kann, da auch diese Prothesen herstellungsbedingt geringste Beimengungen an Nickel enthalten können [Tho03]. Über die hier gewählte Herstellungsrouten (Pressmatrize = Edelstahl) bzw. eventuell auftretende geringe Feedstockverunreinigungen während der Prozessführung des Warmpressens können auch die minimal gemessenen Ni-Freisetzungen aus den untersuchten Titan und Ti-6Al-4V-Proben aus Abbildung 4.85 erklärt werden.

Ein Einsatz poröser NiTi-Implantate bei Ni-Allergikern ist zusammenfassend trotz der sehr guten Biokompatibilität und der geringen Ni-Freisetzungsrate der porösen NiTi-Proben unwahrscheinlich. Hingegen sind die guten biologischen Eigenschaften, vergleichbar zu Titan und Ti-6Al-4V, bei Nichtallergikern sehr viel versprechend für den potentiellen Einsatz der porösen NiTi-Proben für Implantatanwendungen.



Alle (1-6) Proben WP-NT5-d, 60%, 355-500 µm

- | | | |
|---|------------------------|---------------|
| 1: as-sintered | 2: e-poliert + gekocht | 3: gekocht |
| 4: H ₂ O ₂ + NaOH | 5: ALD - TiN | 6: passiviert |
| 7: WP-Ti-2 | 8: WP-Ti64-2 | |

Abbildung 4.85: Quantifizierung der Nickelfreisetzungsrate in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung. HMSCs wurden für 24h, 48h und 8 Tage auf NiTi-Proben (WP-NT5-d) unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen und auf Referenzproben (WP-Ti-2 und WP-Ti64-2) kultiviert. Der Nickelgehalt der Zellkulturüberstände wurde mit Atomabsorptionsspektroskopie gemessen. Nach den genannten Zeiten wurden die Proben hierfür in neue Zellkulturschalen mit neuem Nährmedium umgesetzt.

An den MIM-NT2 Proben wurden ebenfalls Zellkulturversuche durchgeführt. Fluoreszenzmikroskopische Analysen wurden an der Oberfläche (Abbildung 4.86a) und an der Bruchfläche (Abbildung 4.86b) der Proben durchgeführt, auf denen 8 Tage hMSCs kultiviert wurden. Es zeigt sich nicht nur eine hohe Viabilität vergleichbar zu den warmgepressten Proben, gleichzeitig konnte auch nach 8 Tagen bereits ein Eindringen von lebenden Zellen in die poröse

4 Ergebnisse und Diskussion

Struktur nachgewiesen werden. Dieses Einwachsen der Zellen in die offenporöse Struktur des NiTi wurde an Bruchflächen in REM-Analysen gezeigt (Abbildung 4.86b,c,d,e).

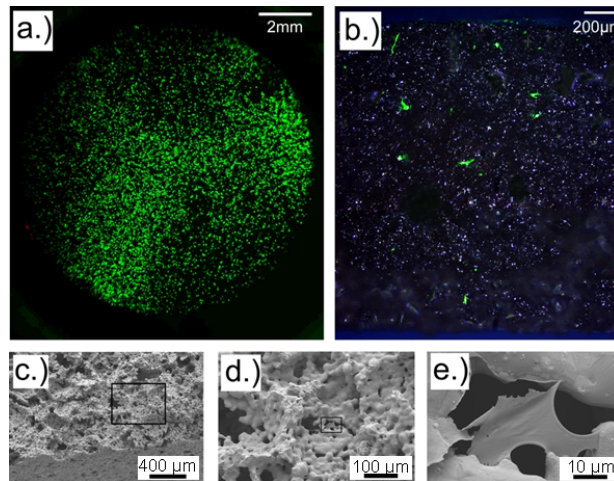


Abbildung 4.86: Fluoreszenzmikroskopie der Proben MIM-NT2, auf denen 8 Tage hMSCs kultiviert wurden. Grün = lebende Zellen, eingefärbt mit Calcein-AM. a.) Oberfläche der Probe. b.) Bruchfläche. c., d., e.) REM-Aufnahmen der Bruchflächen mit Darstellung von Zellen in der porösen NiTi-Struktur (e.).

Zusammenfassend zeigten die Zellkulturversuche, dass sich Sinterkörper aus der Pulverfraktion von 25-45 µm am günstigsten hinsichtlich der Proliferation und Viabilität von hMSCs verhalten. Die schlechtesten biologischen Eigenschaften wurden mit Pulverfraktionen > 45 µm erreicht, die jedoch auch für den MIM-Prozess durch die schlechte Sinteraktivität ungünstig sind.

Der Einfluss der Makroporosität ist im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar auf die Proliferation von hMSCs und die Ni-Freisetzung.

Widererwartend stellten sich alle in dieser Arbeit gewählten Oberflächenbehandlungen, die aus der Literatur bekannt sind, als nicht erforderlich und teilweise sogar sehr nachteilig für die Biokompatibilität der porösen pulvermetallurgischen NiTi-Proben heraus. Die unbehandelten NiTi-Proben as-sintered zeigten die beste Viabilität der hMSCs. Zusätzlich war die Ni-Freisetzung bei diesen Proben nach allen ermittelten Inkubationszeiten am geringsten. Die Proliferation der Zellen und insbesondere die Ni-Freisetzungen aus den 60% porösen Proben WP-NT5-d, as-sintered waren sehr viel versprechend, um diese Materialien als Langzeit-implantate zu verwenden. Werte im Bereich von 12-62 µg / l sind bedeutend niedriger als die Ni-Schwellenwerten für hMSCs und andere Zelltypen [Hab07, Hal02, Koo99].

Die vergleichsweise sehr guten Ergebnisse der unbehandelten im Vergleich zu den oberflächenbehandelten Proben sind wahrscheinlich über die pulvermetallurgische Prozessführung zu erklären. Während der verhältnismäßig langen Abkühlzeit der porösen Proben im Hochvakuumofen bildet sich offenbar eine homogene TiO₂-Schicht. Das gezielte Abtragen dieser Oxidschicht mit einer anschließenden Neubildung durch gezielte

4 Ergebnisse und Diskussion

Abtragen dieser Oxidschicht mit einer anschließenden Neubildung durch gezielte Behandlungen der Oberflächen bewirkt einen gegenteiligen Effekt wie in der Schmelzmetallurgie für dichtes NiTi bekannt. In der Schmelzmetallurgie ist dieser Schritt notwendig, da sich durch die Bearbeitungsschritte bis zum fertigen Produkt undefinierte Oxidschichten ausbilden. Die Prozessführung der Pulvermetallurgie hingegen ermöglicht offenbar, sich solche Nachbehandlungsschritte zu ersparen, was einen weiteren Vorteil dieser Methode im Vergleich zu Schmelzmetallurgie erbringt. Die reduzierende Ofenatmosphäre verhindert die Bildung von Ni-Oxiden, wobei sich TiO_2 homogen als passivierende Schutzschicht ausbildet. Dass es teilweise zu einer drastischen Verschlechterung der Ergebnisse durch die Oberflächenbehandlungen kam, ist dadurch zu erklären, dass durch die Bildung der TiO_2 -Phase die Matrix des NiTi an Ti abgereichert wird und somit insbesondere oberflächennahe Schichten stark an Ni angereichert sind. Wird die passivierende und homogene TiO_2 -Schicht abgetragen und im Anschluss nicht wieder vollständig aufgebaut, ist die Gefahr des Ni-Austritts somit zusätzlich erhöht.

An den MIM-NT2 Proben konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Herstellungsrouten des Metallpulverspritzgusses keinen negativen Einfluss auf die biologischen Eigenschaften hat. Gleichzeitig konnte an diesen Proben auch ein Einwachsen von hMSCs nach 8 Tagen in die poröse Struktur nachgewiesen werden.

4.4.4 Korrosionsbeständigkeit poröses NiTi

Die Korrosionsergebnisse werden an den WP-NT5-d Proben mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen diskutiert. Hierbei soll das Potential bestimmter Behandlungen gezeigt werden, die Korrosionseigenschaften des NiTi gezielt zu verbessern.

Abbildung 4.87 zeigt die Entwicklung des Passivstroms in Abhängigkeit des angelegten Potentials für die WP-NT5-d Proben in einer linearen (Abbildung 4.87a) und einer logarithmischen Darstellung (Abbildung 4.87b). Als Referenz wurden zusätzlich die Korrosionseigenschaften dichter schmelzmetallurgischer NiTi-Proben gleicher Probengeometrien und Titan und Ti-6Al-4V Proben gleicher Porosität (60%, 355-500 μm) als konventionelle Biowerkstoffe im gleichen Versuchsaufbau bestimmt. Es fällt unmittelbar auf, dass die dichten, schmelzmetallurgischen Proben bei deutlich geringeren Spannungen durchbrechen als alle untersuchten porösen Proben. Die Durchbruchspotentiale der porösen NiTi-Proben WP-NT5-d liegen hingegen alle bei sehr hohen Werten, vergleichbar zu den Referenzmaterialien Titan und Ti-6Al-4V. Die Oberflächenbehandlungen haben nur einen geringen Einfluss auf das Korrosionsverhalten. Lediglich die Auslagerung der Probe in H_2O_2 und NaOH, die sich auch in Zellkulturversuchen als negativ herausstellte (Kapitel 4.4.3), verschiebt E_D zu niedrigen Werten bei einem deutlich höheren Passivstrom. Das Korrosionsverhalten aller anderen porösen NiTi-Proben ist mit einem Durchbruchspotential $E_D > 1,5 \text{ V}$ sehr viel versprechend. Für dichtes NiTi ist in biomedizinischen Anwendungen (Stents, orthodontische Drähte) ein Wert von E_D im Bereich von 0,6-0,8 V bekannt [Dut93, Tri97, Tre97b]. Durch gezielte Oberflächenoptimierungen werden in der Literatur Maximalwerte von E_D bei dichtem NiTi bis 1,4 V erreicht [Ess05]. Selbst diese Werte werden von den porösen, pulvermetallurgischen NiTi-Proben bereits im Zustand as-sintered überschritten.

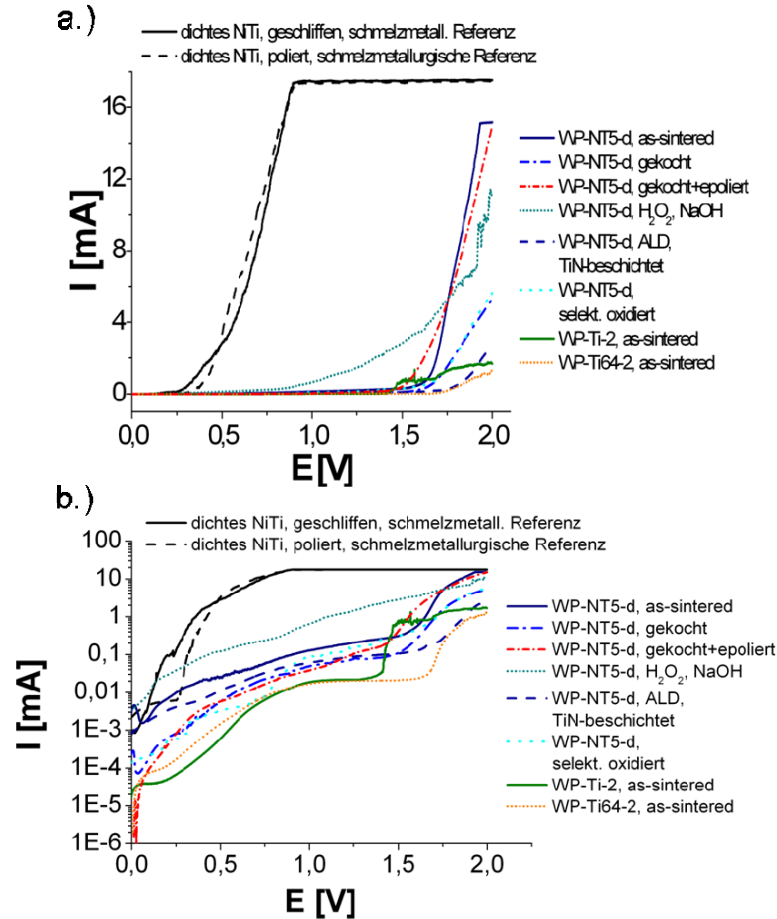


Abbildung 4.87: Korrosionsversuche an den WP-NT5-d Proben (60 Vol.% NaCl-355-500) unterschiedlicher Oberflächenbehandlungen mit gleichzeitiger Darstellung der Ergebnisse von schmelzmetallurgischem, dichtem Referenzmaterial. a.) Lineare Darstellung der Messung. b) Logarithmische Darstellung.

Abbildung 4.88 stellt die Durchbruchspannungen und die dabei auftretenden Passivströme aller untersuchten Proben graphisch dar. Auch hier wird das hohe Durchbruchspotential der porösen NiTi-Proben mit vergleichbaren Werten zum Titan und Ti-6Al-4V deutlich. Die durchgeführten Beschichtungen der Proben führen zu keiner signifikanten Erhöhung von E_D . Lediglich die mit TiN beschichtete Probe zeigt hierbei eine leichte Verbesserung im Vergleich zur Probe as-sintered. Die Passivströme hingegen können durch Beschichtungen von einem Wert von ca. 0,8 mA (as-sintered) auf Werte $< 0,5$ mA minimiert werden. Diese Verbesserung kann sich eventuell vorteilhaft für Langzeitimplantatanwendungen auswirken, obwohl die gemessenen Ni-Freisetzungen aus Kapitel 4.4.3 gegenteiliges erwarten lassen.

4 Ergebnisse und Diskussion

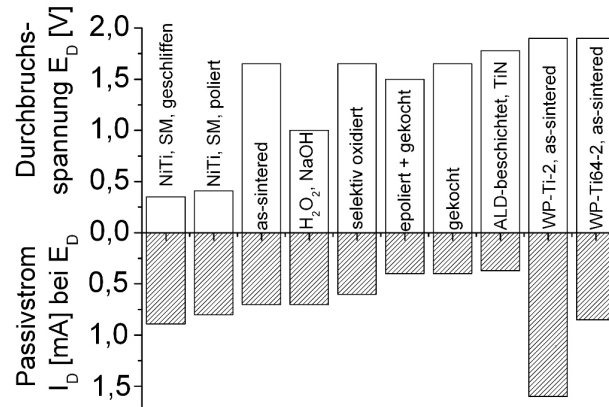


Abbildung 4.88: Darstellung der Durchbruchsspannung E_D und des Passivstroms I_D der Proben WP-NT5-d nach unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen. Gleichzeitig werden die Durchbruchsspannungen und Passivströme der schmelzmetallurgischen NiTi-Proben und der WP-Ti-2 und WP-Ti64-2 Proben gezeigt.

Es ist zusammenfassend davon auszugehen, dass die pulvermetallurgischen porösen NiTi-Proben keine zusätzliche Oberflächenbehandlung erfordern. Sowohl in den Zellkultur- und Korrosionsversuchen als auch bei den Ni-Freisetzungen zeigten bereits die porösen Proben as-sintered viel versprechende Ergebnisse. Fast durchgängig waren diese Ergebnisse besser als die der Proben, die durch in der Literatur beschriebene Verfahren zusätzlich oberflächenbehandelt wurden. Das elektrolytische Polieren der porösen Proben und die Auslagerung in H_2O_2 und NaOH stellten sich hierbei als besonders negativ heraus. Es wird davon ausgegangen, dass die viel diskutierten Oberflächenoptimierungen des NiTi hauptsächlich für dichte, schmelzmetallurgische NiTi-Bauteile erforderlich sind. Die vergleichsweise schlechten Korrosionsergebnisse der dichten schmelzmetallurgischen NiTi-Proben unterstützen diese These. Es ist wahrscheinlich, dass sich durch die verhältnismäßig langsame Ofenabkühlung eine homogene und stabile TiO_2 -Schicht beim pulvermetallurgischen NiTi ausbildet, die verantwortlich für die guten biologischen und elektrochemischen Eigenschaften der Bauteile ist. Beim schmelzmetallurgischen NiTi hingegen wird die TiO_2 -Schicht durch z.B. spanende Bearbeitungsschritte teilweise beschädigt oder zerstört, was anschließende Oberflächenbehandlungen erforderlich macht.

4.5 Bewertung poröses NiTi für Implantatanwendung

Durch die flexible Einstellung der Gesamtporosität der porösen NiTi-Proben ist eine einfache Anpassung der mechanischen Eigenschaften an die des natürlichen Knochenmaterials möglich. Der natürliche Knochen besteht aus den Hauptbestandteilen Kompakta und Spongiosa. Die mechanischen Eigenschaften beider Anteile [Gib97] sind vergleichend zu den Stauchungskurven der NiTi-Proben unterschiedlicher Porositäten (WP-NT5-b bis WP-NT5-e) in Abbildung 4.89 dargestellt. Durch die Variation der Gesamtporosität lassen sich die Eigenschaften sowohl von Kompakta als auch Spongiosa gut annähern. Zusätzlich werden bis

zu hohen Porositäten (70%, WP-NT5-e) ausreichende Festigkeiten der Proben erreicht, die die Stabilität für eine potentielle Implantatanwendung sicherstellen.

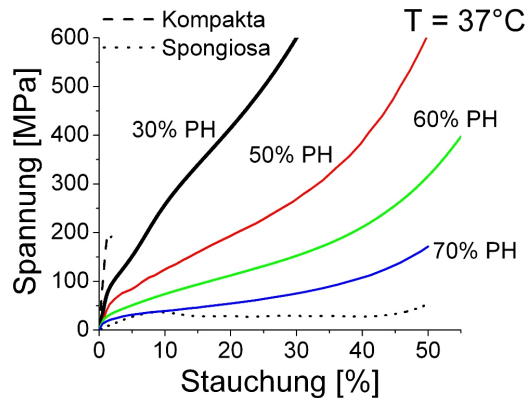


Abbildung 4.89: Vergleich der mechanischen Eigenschaften der Hauptbestandteile des Knochens Spongiosa und Kompakta [Gib97] mit NiTi-Proben unterschiedlicher Gesamtporositäten/Platzhalteranteilen (alle NiTi5, NaCl-355-500: 30 Vol.% = WP-NT5-b, 50 Vol.% = WP-NT5-c, 60 Vol.% = WP-NT5-d, 70 Vol.% = WP-NT5-e).

Der besondere Vorteil von NiTi gegenüber konventionellen Implantatwerkstoffen ist neben dem sehr geringen E-Modul die Pseudoelastizität und die damit verbundene reversible Formänderungen des Materials bis zu Stauchungen von 8%. In ähnlicher Weise besitzt auch der natürliche Knochen eine reversible Formänderung bis ca. 2%, deren Verlauf in der Spannungs-Dehnungs-Kurve durch eine Hysterese gekennzeichnet ist [Gib97]. Das Verformungsverhalten des Knochens ist schematisch in Abbildung 4.90a gezeigt [Sha02b]. Durch den Vergleich der Verformungskurven von Knochen mit Edelstahl als konventionelles Implantatmaterial und dichtem NiTi wird das dem Knochen angenäherte Verhalten von NiTi deutlich. Diese besondere Eigenschaft von NiTi lässt sich auch auf den porösen Werkstoff übertragen. In Abbildung 4.90b wird die Stauchungskurve von MIM-NT2, das in dieser Arbeit die höchste Pseudoelastizität zeigte, mit den Knochenbestandteilen Kompakta und Spongiosa bis zu einer maximalen Verformung von 2% verglichen. Zusätzlich sind die Stauchungskurven der Proben WP-Ti-1 und WP-Ti64-1 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Probe MIM-NT2 nahezu vollständig ihre Form nach der Belastung zurückgewinnt, den kleinsten E-Modul der gezeigten metallischen, porösen Proben bei gleicher Gesamtporosität (50 Vol.%, NaCl-355-500) hat und somit am besten die Gefahr der Spannungsabschirmung durch lasttragende Implantate reduzieren kann. Darüber hinaus zeigt das poröse NiTi auch bei Stauchungen bis 4%, die bereits ein Versagen des menschlichen Knochens zur Folge hätten, noch eine nahezu vollständige Pseudoelastizität (Abbildung 4.90c). In Kombination mit dem bis zu hohen Stauchungen gleichmäßigen Verformungsverhalten (Abbildung 4.90d) bietet das poröse NiTi als Implantatwerkstoff eine hohe Sicherheit gegen plötzliches Versagen.

4 Ergebnisse und Diskussion

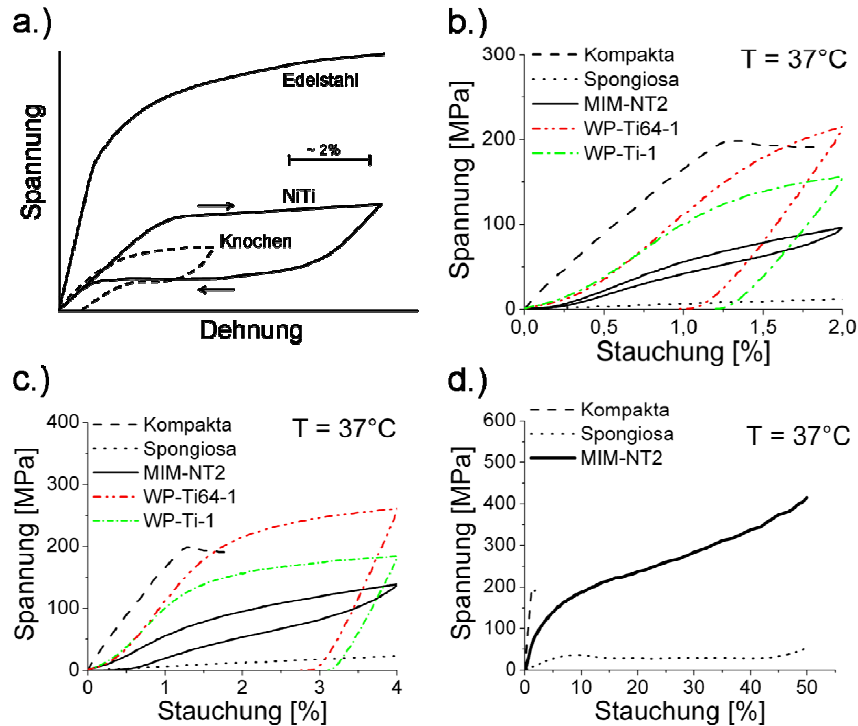


Abbildung 4.90: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Knochen mit porösem NiTi (MIM-NT2), Titan (WP-Ti-1) und Ti-6Al-4V (WP-Ti64-1) der gleichen Porosität (50 Vol.% NaCl-355-500). a.) Schematische Darstellung des Verformungsverhaltens von Edelstahl im Vergleich zum Knochen und NiTi [Sha02b]. b.) Vergleich des Stauchungsverhaltens von Spongiosa und Kompakta [Gib97] zu porösem NiTi (MIM-NT2), Titan (WP-Ti-1) und Ti-6Al-4V (WP-Ti64-1) bis zu einer maximalen Stauchung von 2% bzw. 4% (c.). d.) Vergleich des Stauchungsverhaltens von Kompakta und Spongiosa [Gib97] zu MIM-NT2 bis zu einer Maximalstauchung von 50%.

Diese Einschätzung wird durch die Ermüdungsversuche in Kapitel 4.3.5 unterstützt. Die Pseudoelastizität kann selbst bei Stauchungen bis 4% häufig wiederholt genutzt werden. Die dissipierte Energie wird zwar bereits bei geringen Zyklenzahlen deutlich kleiner, was die unterstützende Dämpfungswirkung des pseudoelastischen NiTi reduziert, jedoch wurde gezeigt, dass hohe Spannungen und reversible Formänderungen des Materials bis zu hohen Zyklenzahlen gewährleistet sind.

Die Druckschwellversuche an den 60% porösen Proben WP-NT5-d zeigten zusätzlich, dass die Proben im Bereich von 20 MPa (ohne Wärmebehandlung) bis 30 MPa (wärmebehandelt) ohne eine Schädigung der Bauteile bis $> 4 \cdot 10^6$ Zyklen belastet werden können. Durch ein Erhitzen der Bauteile nach diesen Versuchen, was mit einem deutlichen Formrückgang der Proben verbunden war, konnte gezeigt werden, dass die Formgedächtniseigenschaften bis zu diesen hohen Zyklenzahlen noch nutzbar sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

Auch von der Mikrostruktur kann das poröse NiTi durch das in der Arbeit verwendete Verfahren an die Mikrostruktur des Knochens angepasst werden. Abbildung 4.91 zeigt den Vergleich der porösen NiTi-Strukturen der Proben WP-NT-3 (Abbildung 4.91a) und WP-NT5-i (Abbildung 4.91b) mit der des natürlichen Knochens (Abbildung 4.91c,d). Insbesondere durch die Einführung des sphärischen Platzhalters NaCl-400 (Abbildung 4.91b) wird die sphärische Porenstruktur des Knochens (Abbildung 4.91d) sehr gut nachgebildet.

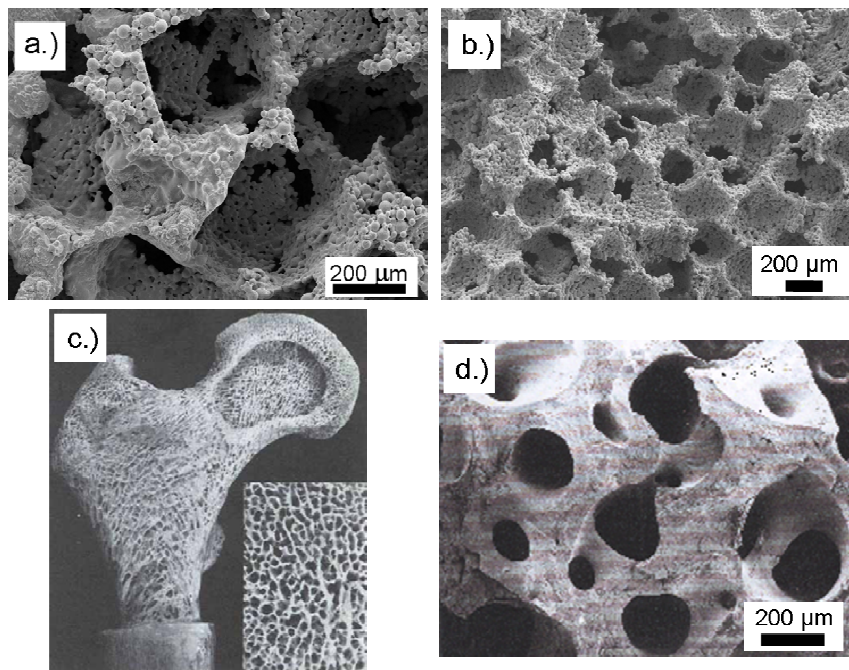


Abbildung 4.91: Vergleich der porösen NiTi-Strukturen a.) WP-NT4-3 und b.) WP-NT5-i mit der Struktur des natürlichen Knochens (c., d.).

Das poröse NiTi besitzt eine nahezu vollständig offene Porosität, wobei kritisch anzumerken ist, dass die mindestens erforderlichen interkonnektierenden Porenkanäle mit Durchmessern um 100 µm erst mit Platzhalteranteilen von ≥ 60 Vol.% erreicht werden. Mit dem in der Arbeit verwendeten Bindersystem konnte nach Optimierung des MIM-Prozesses bisher maximal ein Platzhalteranteil von 60 Vol.% NaCl-400 (vgl. Kapitel 5.2) verspritzt werden. Um die für Implantate optimale Porosität von 60-65% in Verbindung mit einer Porengröße von 355-500 µm sicher gewährleisten zu können, ist eine Anpassung der Anlagentechnik (Vergrößerung des Spalts zwischen Absperrventil und MIM-Zylinder) und des Feedstocks erforderlich.

Durch biologische und elektrochemische Versuche wurde herausgearbeitet, dass die porösen, pulvermetallurgischen NiTi-Bauteile sehr viel versprechende Ergebnisse für die potentielle Implantatanwendung liefern. Poröse Proben, die nach der natürlichen Ofenabkühlung nicht weiter oberflächenbehandelt wurden, zeigten gute Ergebnisse in Zellkulturversuchen, unab-

4 Ergebnisse und Diskussion

hängig ihrer Porosität und vergleichbar zu Ti- und Ti-6Al-4V-Referenzmaterialien. Die Ni-Freisetzungen aus 60% porösen WP-NT5-d Proben as-sintered lagen zwischen 12 und 62 µg/l und somit deutlich unter den Grenzwerten für Implantatanwendungen mit hMSCs ($< 11.000 \text{ µg / l}$) [Hab07] und andere Zelltypen [Koo99, Hal02]. Die Korrosion der porösen Proben war zusätzlich Erfolg versprechend. Mit allen untersuchten Proben, unabhängig von ihrer Oberflächenbehandlung, wurden Durchbruchspotentiale bei niedrigen Passivströmen erreicht, die bedeutend besser waren als für dichtes, schmelzmetallurgisches NiTi [Dut93, Tri97, Tre97b] - selbst nach Oberflächenbehandlungen [Ess05] -, das bereits für Implantatanwendungen eingesetzt wird. Die guten Ergebnisse wurden dadurch verdeutlicht, dass die Ergebnisse vergleichbar zu porösem Titan und Ti-6Al-4V waren, die beide für ihre herausragenden Korrosionseigenschaften bekannt sind und etablierte Biowerkstoffe darstellen. Bei Langzeitimplantaten für Ni-Allergiker werden sich trotz der herausragenden mechanischen Eigenschaften des porösen NiTi durch das verbleibende Restrisiko der Ni-Freisetzung Ni-freie Implantatwerkstoffe wie reines Titan und Ti-6Al-4V weiter durchsetzen. Für Nichtallergiker bietet die vorgestellte Methode ein hohes Potential für Implantatanwendungen. Sie zeichnet sich zudem gegenüber den in der Literatur beschriebenen Methoden durch die Eignung zur Massenproduktion endkonturnaher, poröser Bauteile aus. Zusätzlich sind die Porosität, die Porenform und -größe einfach und gezielt einstellbar, was über andere Prozesse nur schwer realisierbar ist. Die Formgedächtniseigenschaften sind gleichzeitig voll ausgeprägt, die chemischen Verunreinigungen gering und reproduzierbar und die biologischen Eigenschaften, insbesondere die Ni-Freisetzung, sind bereits im Zustand as-sintered vergleichbar und teilweise deutlich besser als alle in der Literatur diskutierten Werte anderer Methoden [Ban08b].

4.6 Bewertung poröses NiTi für Energieabsorption und Dämpfung

Zur Bewertung des porösen NiTi für Anwendungen im Bereich der Energieabsorption und Dämpfung werden unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zunächst unterschiedliche Belastungsfälle qualitativ diskutiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse zur Energieabsorption quantitativ konventionellen metallischen Schäumen gegenübergestellt.

Abbildung 4.92 unterscheidet drei Belastungsfälle und schematisch dargestellte Verformungsantworten der porösen NiTi-FGL. Hierbei werden zusätzlich die Gefügestände (Martensit bzw. Austenit) des porösen NiTi unterschieden.

Fall 1: In Abbildung 4.92 ist die zyklische Belastung poröser FGL unterhalb ihrer Dehngrenze dargestellt. In Versuchen zur Dauerfestigkeit ertrugen in dieser Arbeit hergestellte Proben mit einer Porosität von 60% (WP-NT5-d) mehr als $4 \cdot 10^6$ Belastungen bis zu einem Wert von $0,8 \cdot \sigma_{0,2}$ ohne eine Schädigung der Bauteile (vgl. Kapitel 4.3.5). Insbesondere bei den rein martensitischen Proben kam es hierbei zu pseudoplastischen Verformungen, die durch ein Erhitzen auf $T > A_F$ wieder nahezu vollständig rückgängig gemacht werden konnten. Diese Ergebnisse deuten qualitativ bereits das hohe Dämpfungsvermögen der porösen Legierungen für diesen Belastungsfall an. Quantitative Versuche zur Bewertung der Dämpfung bei geringen Belastungen und kleinen Amplituden erfolgten in dieser Arbeit nicht, da der Fokus auf hohe Verformungen gelegt wurde. Aus der Literatur ist jedoch für dichtes NiTi das Dämpfungsvermögen bei geringen Amplituden insbesondere bei martensitischem NiTi bekannt und diskutiert [Hor86, Sal01, Hum03]. Es wird davon ausgegangen, dass bei geringen Belastungen Phasengrenzen, Grenzflächen zwischen verschiedenen Martensitvarianten und Zwillingsgrenzflächen untereinander interagieren und es zusätzlich zu Wechselwirkungen mit Ausscheidungen, Versetzungen und anderen Gitterbaufehlern kommt. In Summe wird somit ein hoher Energiebetrag auch bei bereits geringen Belastungen dissipiert, was das hohe Dämpfungsvermögen der martensitischen NiTi-Legierungen erklärt. Durch die Kombination der FG-Eigenschaften mit der porösen Struktur der Bauteile sind zum einen bei solchen Anwendungsfällen die Spannungen über die Porosität steuerbar, zum anderen bietet die poröse Struktur bei eventuellen Schockbelastungen das Potential, durch plastische Deformationen hohe Energiebeträge zu absorbieren. Es ist weiterhin aus der Literatur bekannt, dass poröse Bauteile im Vergleich zu dichten Bauteilen ein höheres Dämpfungsvermögen aufweisen, wenn der gleiche Werkstoff verwendet wird [Gib97, Ash00].

Bei Anwendungen zur Dämpfung von kleinen Schwingungsamplituden mit eventuellen Schockbelastungen ist martensitisches, poröses NiTi dem pseudoelastischen, austenitischen NiTi vorzuziehen [Hum03]. Mögliche Anwendungsgebiete von porösen NiTi-Strukturen für Deformationen unterhalb der Dehngrenze (Fall 1) sind z.B. im Maschinenbau und in Sportbereichen (Dämpfung von Tennisschlägern, Skiern, Golfschlägern,...) zu sehen. Weiterhin ist eine Anwendung in der Ballistik naheliegend, was im Zusammenhang mit hohen Deformationen (Fall 3) im Folgenden diskutiert wird.

Fall 2: In Abbildung 4.92 ist die Belastung einer porösen NiTi-Struktur bis zu maximalen Stauchungen von 8% dargestellt. Vereinfacht wird an dieser Stelle zunächst davon ausgegangen, dass diese Stauchungen durch den FGE vollständig reversibel sind. Ist der NiTi-

4 Ergebnisse und Diskussion

Schaum martensitisch, wird er bis zum Erreichen der Maximalstauchung pseudoplastisch verformt. Abhängig von der Porosität des Bauteils werden mit unterschiedlich zulässigen Maximalkräften hierbei Energien durch die NiTi-Struktur absorbiert. Durch ein Erhitzen der Struktur über A_f nach der Deformation ist die pseudoplastische Verformung des Bauteils vollständig reversibel, was einzigartig im Bereich der porösen Metallstrukturen für Dämpfungs- und Energieabsorptionsanwendungen ist. Ist der NiTi-Schaum bei der gegebenen Temperatur in der austenitischen Phase, wird ebenfalls zunächst bis zum Erreichen der Maximaldeformation von 8% elastisch Energie absorbiert. Bei schwingenden Systemen ist der Vorteil der austenitischen Phase, dass selbst bei hohen Schwingungsamplituden sich der NiTi-Schaum pseudoelastisch und somit reversibel verformt und bei jeder Schwingung dem System durch die ausgeprägte Hysterese Energie entzogen wird. In Kapitel 4.3.4 wurde die Energiedissipation ausführlich diskutiert und in Kapitel 4.3.5 konnte gezeigt werden, dass der Effekt oft wiederholt werden kann. Durch die Porosität ergibt sich auch hier der Vorteil, dass die maximal zulässigen Spannungen und die absorbierten und dissipierten Energien gezielt eingestellt werden können.

Mögliche Anwendungsgebiete von porösen NiTi-Strukturen für Deformationen bis 8% (Fall 2) sind ebenfalls Bereiche des Sports, bei Maschinendämpfungen hoher Schwingungsamplituden, in zivilen Bereichen (Erdbebenschutz, Stabilisierung von Brücken,...) und in den bereits diskutierten biomedizinischen Bereichen (Implantate, Kapitel 4.5) zu finden.

Fall 3: Abbildung 4.92 stellt schematisch eine Deformation der porösen NiTi-Struktur über 8% dar. Ab diesen Deformationen verhält sich das poröse NiTi einerseits vergleichbar zu konventionellen Metallschäumen und absorbiert hohe Energien durch die plastische Verdichtung der porösen Metallstrukturen. Andererseits konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass selbst nach hohen Deformationen bis in plastische Bereiche die Formgedächtniseigenschaften in den untersuchten porösen NiTi-Proben immer noch deutlich ausgeprägt sind (Kapitel 4.3.2 und Kapitel 4.3.3.).

Hieraus ergibt sich beispielsweise für die Ballistik ein sehr interessantes Einsatzgebiet, was bereits von Jardin untersucht und diskutiert wurde [Jar08, Jar08b]. Durch die Kombination einer hochporösen NiTi-Metallstruktur mit z.B. einer hochfesten Keramik kann zunächst der hohe Energieeintrag durch das auftreffende Projektil absorbiert werden. Im Anschluss zeigt das Material durch seine erhaltenen Formgedächtniseigenschaften hohe Dämpfungswirkungen, so dass die gefährlich auftretenden Schockwellen absorbiert werden können. In diesem Bereich wird poröses NiTi in der martensitischen Phase gegenüber austenitischem NiTi begünstigt sein, da hierbei die hohe Energie zunächst konventionell absorbiert werden kann und anschließend die hochfrequenten Schockwellen durch die verzwilligte martensitische Struktur des NiTi gedämpft werden.

Zur Nutzung von porösem NiTi für Dämpfungsanwendungen wurde aus diesen Betrachtungen (Fälle 1-3) ein Patent im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingereicht [Koe07b].

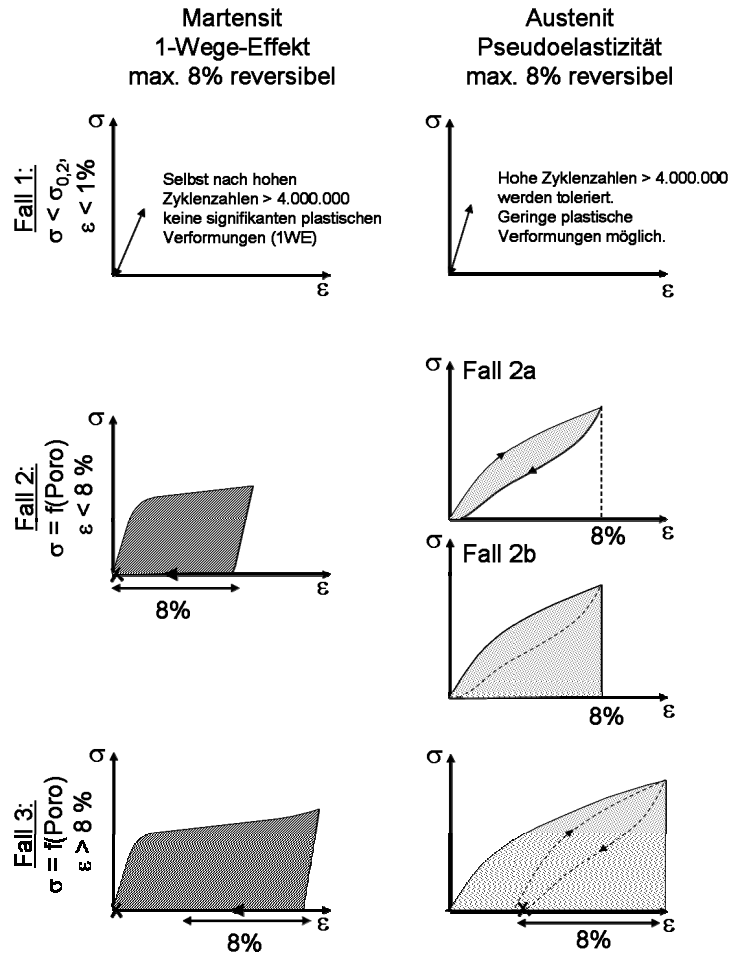


Abbildung 4.92: Schematische Darstellung unterschiedlicher Belastungsfälle (σ , ε), bei denen die Energieabsorption bzw. die Dämpfung poröser NiTi-Proben in Abhängigkeit der vorliegenden Phase (Martensit, Austenit) und der Porosität genutzt werden können.

Die absorbierten Energien in Abhängigkeit der Stauchung von NiTi-Proben unterschiedlicher Porosität sind in Abbildung 4.93a bis zu Maximalstauchungen von 50% quantifiziert. Bei weggeregelten Anwendungen und sehr hohen zulässigen Verformungswegen absorbieren die porösen NiTi-Proben mit sinkender Porosität zunehmend mehr Energie. Beispielsweise können bis zu einer Stauchung von 50% Energien von ca. 280 MJ/m³ von der Probe WP-NT5-b (30% Porosität) absorbiert werden. Gleichzeitig müssen hierfür jedoch Maximallasten von ca. 1370 MPa toleriert werden, da diese bei der Stauchung der Probe um 50% maximal auftreten. Bei geringen Maximallasten, die nicht überschritten werden dürfen, ist eine Verwendung der hochporösen NiTi-Proben begünstigt. Abbildung 4.93b zeigt die absorbierten Energien in Abhängigkeit der Spannungen, die maximal für die entsprechenden Stauchungen der Proben

4 Ergebnisse und Diskussion

benötigt werden. Lässt eine Anwendung beispielsweise eine Maximalspannung von 150 MPa zu, absorbiert die Probe WP-NT5-e (70%) bereits eine Energie $> 30 \text{ MJ/m}^3$, wohingegen die Probe WP-NT5-b (30%) erst eine Energie von $< 5 \text{ MJ/m}^3$ absorbiert.

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren zur Herstellung poröser, endkonturnaher NiTi-Bauteile bietet somit eine gute Möglichkeit zur Einstellung des gewünschten Bereichs der Energieabsorption über die Porosität.

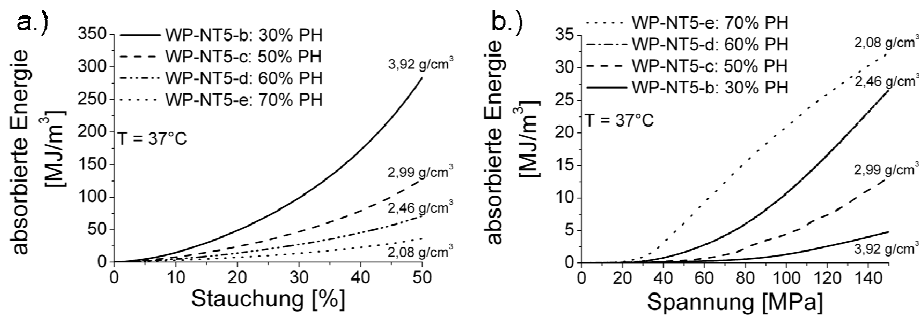


Abbildung 4.93: Energieabsorption der Proben WP-NT5b bis WP-NT5-e in Abhängigkeit a.) der Stauchung und b.) der Spannung.

Ein Vergleich der in der Arbeit hergestellten porösen Proben mit metallischen Schaumstrukturen aus Ni und Al [Ash00], die bereits vertrieben werden, ist in Abbildung 4.94 dargestellt. Hierbei ist die absorbierte Energie pro Volumen $[\text{MJ/m}^3]$ aufgetragen gegen die Plateauspannung der Schäume (Spannung, um die Proben um 25% zu stauchen). Die porösen NiTi-Proben absorbieren hierbei bei gleichem Volumen teilweise deutlich höhere Energien bei gleichzeitig höheren σ_{25} -Werten. Dadurch kann das Anwendungsfeld der porösen, metallischen Strukturen für Energieabsorptionsanwendungen mit NiTi erweitert werden. Auch ein Vergleich zu Werten aus der Literatur mit pseudoelastischem NiTi, das über SHS hergestellt wurde, zeigt die gleiche Größenordnung der Energieabsorption. Die in dieser Arbeit erreichten Werte liegen sogar bei vergleichbaren Porositäten etwas höher. In der Literatur [Jar08b] wurde neben statischen Stauchungsversuchen an den gleichen Proben auch das Energieabsorptionsvermögen bei Schockbelastungen untersucht. In Abbildung 4.94 wird deutlich, dass hierbei die Energieabsorption bei NiTi zusätzlich deutlich erhöht ist.

Dass poröses Titan und Ti-6Al-4V Energien der gleichen Größenordnung wie poröses NiTi absorbieren, ist ebenfalls in Abbildung 4.94 dargestellt. Der zusätzliche Vorteil des pseudoelastischen NiTi ist deshalb im Speziellen in den Bereichen hervorzuheben, wo die Energieabsorption reversibel ist. Aus diesem Grund sind mit den großen roten Symbolen (Kugeln) in Abbildung 4.94 exemplarisch die elastischen Energien der MIM-NT2 Proben eingetragen, die bei Stauchungen zwischen 1-8% von dem Material absorbiert werden. Auch martensitisches, poröses NiTi absorbiert Energien dieser Größenordnung reversibel. Hierbei bedarf es jedoch nach der Belastung einer Erhitzung der Proben auf $T > A_F$, um die pseudoelastische Deformation rückgängig zu machen.

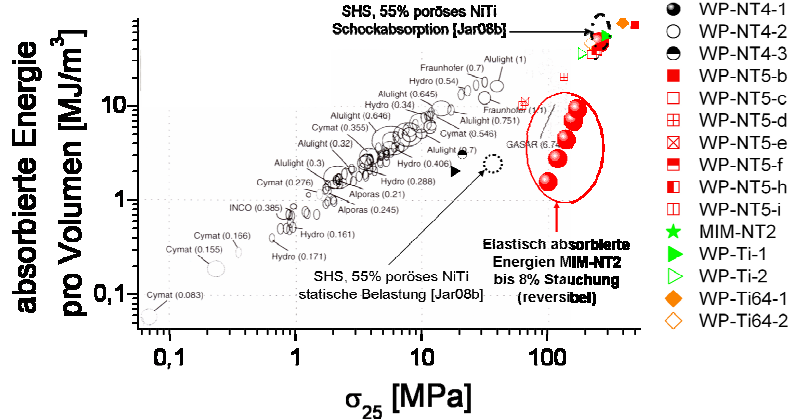


Abbildung 4.94: Absorbierte Energie pro Volumen [MJ/m³] gegen die Plateauspannung σ_{25} metallischer Schäume. Vergleich der erreichten Werte kommerzieller Metallschäume [Ash00] mit den porösen Proben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Zusätzlich ist ein Vergleich mit Werten aus der Literatur für poröses NiTi, hergestellt über SHS, gezeigt [Jar08, Jar08b].

Wichtig, insbesondere in Bereichen von Leichtbauanwendungen, ist auch die Betrachtung der absorbierten Energien pro Masse. In Abbildung 4.95 sind letztere für die in der Arbeit hergestellten Proben verglichen mit dem Absorptionsvermögen von metallischen Schäumen aus der Literatur [Ash00]. Da hierbei die Dichte der Schäume in die absorbierte Energie einfließt, sind die in der Literatur diskutierten Schäume mit sehr hohen Porositäten und leichten verwendeten Ausgangsmaterialien wie z.B. Aluminium eher begünstigt. Trotzdem ist auch hier zu bemerken, dass Energien bis zu 4 MJ/Mg elastisch von den MIM-NT2-Proben absorbiert werden können, was bei keinem der anderen diskutierten Metallschäume der Fall ist.

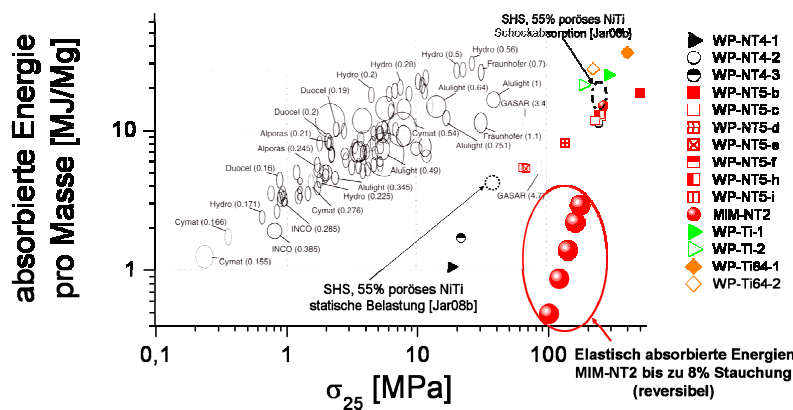


Abbildung 4.95: Absorbierte Energie pro Masse [MJ/Mg] gegen die Plateauspannung σ_{25} metallischer Schäume. Vergleich der erreichten Werte kommerzieller Metallschäume [Ash00] mit den porösen Proben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Zusätzlicher Vergleich mit Werten aus der Literatur für poröses NiTi, hergestellt über SHS [Jar08, Jar08b].

5 Ausblick

Zusammenfassend ergeben sich durch hochporöses NiTi mit ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften neue Möglichkeiten im Bereich der Dämpfung und Energieabsorption. Die große Herausforderung beim NiTi ist die hohe Temperatursensibilität. Hierbei kann die Nutzung von ternären Legierungen vorteilhaft sein, was ausblickend in Kapitel 5.1 diskutiert wird.

5 Ausblick

Ausblickend werden erste Ergebnisse zur Übertragbarkeit der Methode auf ternäre NiTi-X FGL vorgestellt. Als Legierung wurde $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ gewählt, bei der die Ni-Atome im Gitter durch Cu-Atome substituiert werden. Dadurch wird die Ausscheidung der Ni_4Ti_3 -Phase unterdrückt und somit Änderungen der Umwandlungstemperaturen aufgrund unterschiedlicher Wärmebehandlungen und Ofenabkühlungen vermieden [Ots98]. Zusätzlich zeichnet sich dichtes $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ durch verbesserte Ermüdungseigenschaften im Vergleich zum binären NiTi aus [Fre08, Gro09].

Weiterhin wurden erste Demonstrationsbauteile mit einer gradierten Porosität mit Hilfe von MIM hergestellt, die an bereits in der Medizin verwendete Implantatgeometrien angelehnt sind.

5.1 $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ als ternäre Formgedächtnislegierung

Durch die Zulegierung weiterer Elemente zu NiTi können dessen Formgedächtniseigenschaften gezielt beeinflusst werden. $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})$ -Legierungen sind insbesondere für Aktor- und Dämpfungsanwendungen von großem Interesse, da sie sich im Vergleich zum binären NiTi durch geringe Umwandlungsspannungen, geringere Sensibilitäten gegen Zusammensetzungsänderungen und sehr gute Ermüdungseigenschaften auszeichnen [Fre08, Gro09, Ots98].

Abbildung 5.1 zeigt REM-Aufnahmen der Mikrostrukturen der in dieser Arbeit hergestellten WP-NTC Proben. Das Ausgangsmaterial wurde von Projektpartnern des SFB 459 in Bochum, Dr. Jan Frenzel, hergestellt und bei der Fa. TLS verdüst. Die Proben wurden mit einem Platzhalteranteil von 50 Vol.% NaCl-355-500 mit Hilfe des Warmpressens hergestellt und bei 1150°C für 10h im Hochvakuum gesintert. In Abbildung 5.1a ist bei geringerer Vergrößerung die Makroporenstruktur gezeigt. Auffällig ist die deutlich geringere Mikroporosität im Vergleich zu binärem NiTi. Offensichtlich unterstützt das Legierungselement Cu die Sinteraktivität der Legierung. Zusätzlich wurde das verwendete Pulver von TLS auf eine Fraktion $10\text{-}35\text{ }\mu\text{m}$ ($d_{50} = 15\text{ }\mu\text{m}$) gesichtet und ist damit im Vergleich zu den verwendeten NiTi-Fractionen $25\text{-}45\text{ }\mu\text{m}$ feiner. Über eine EDX-Phasenanalyse wurden die Fremdphasen $\text{Ti}_4(\text{Ni,Cu})_2\text{O}_x$ und die Zusammensetzung der Matrix $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_{14}$ im Rahmen der Messgenauigkeit in der porösen Probe detektiert (Abbildung 5.1b).

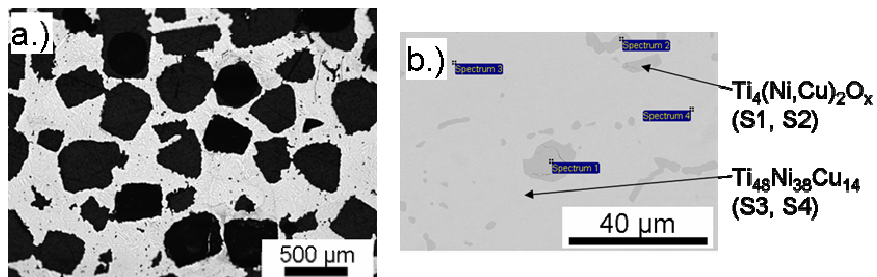


Abbildung 5.1: REM-BSE-Mikrostrukturanalyse: a.) Porenstruktur des porösen Ti(Ni,Cu). b.) Mikrostruktur mit EDX-Phasenanalyse des Ti(Ni,Cu).

Die porösen Ti(Ni,Cu) Proben zeigten in DSC-Messungen sehr hohe Umwandlungstemperaturen ($A_P = 80^\circ\text{C}$, $M_P = 50^\circ\text{C}$), dargestellt in Abbildung 5.2a. Insbesondere im Zusammenhang mit den bedeutend niedrigeren Umwandlungstemperaturen des Ausgangspulvers ($A_P = 27^\circ\text{C}$, $M_P = 5^\circ\text{C}$) und einer Bildung Ti-reicher Oxidphasen (vgl. Abbildung 5.1b) während der Sinterung ist dieses Phänomen in der Arbeit nicht geklärt.

Die mechanischen Eigenschaften der porösen WP-NTC Proben wurden bei einer Temperatur von 60°C in Stauchungsversuchen ermittelt. Abbildung 5.2b zeigt einen Vergleich der Stauchung von WP-NTC mit WP-NT5-c. Für geringe Stauchungen werden zunächst vergleichsweise geringere Spannungen für WP-NTC im Vergleich zu WP-NT5-c benötigt. Für höhere Deformationen sind jedoch höhere Spannungen zur Stauchung der Probe WP-NTC im Vergleich zur Probe WP-NT5-c erforderlich.

Bei 60°C wurde an einer WP-NTC Probe zusätzlich ein Ermüdungsversuch vergleichbar zu den Messungen an den MIM-NT2 Proben aus Kapitel 4.3.5 durchgeführt. Die Probe wurde weggeregelt bei einer Verformungsgeschwindigkeit von 43 mm/min (1 Hz) zyklisch um 4% gestaucht. Nach einer Maximalzahl von 215.000 Zyklen wurde die Messung abgebrochen. Die Maximalspannung zur Stauchung der Probe um 4% ist dabei von 55 MPa auf 35 MPa gefallen (Abbildung 5.2d). Die verbleibende Reststauchung der Probe betrug am Ende des Versuchs $3,2\%$. Da das poröse Ti(Ni,Cu) bei 60°C hauptsächlich martensitisch ist, wurde die Probe nach dem Ermüdungsversuch auf $T > 100^\circ\text{C}$ erhitzt und wieder abgekühlt. Durch Messungen mit einer Mikrometerschraube zeigte die Probe einen vollständigen Formrückgang auf seine Ursprungslänge vor den Ermüdungsversuchen.

5 Ausblick

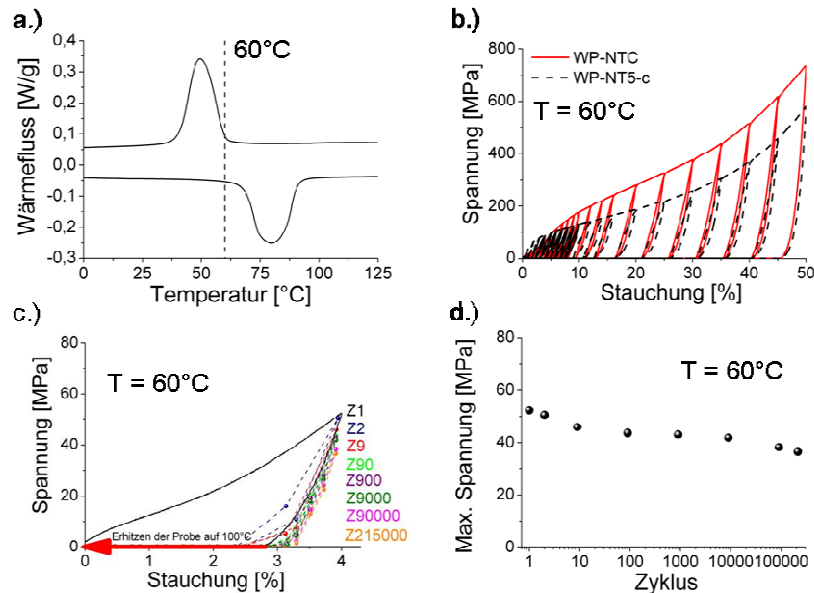


Abbildung 5.2: a.) DSC-Messung der Probe WP-NTC. b.) Vergleich von Stauchungsversuchen bei 60°C von WP-NTC und WP-NT5-c. c.) Ermüdungsversuch einer WP-NTC Probe ($T = 60^\circ\text{C}$, $v = 43 \text{ mm/min}$). d.) Auswertung des Ermüdungsversuchs.

Die ersten Versuche zur Herstellung von porösem Ti(Ni,Cu) zeigen das Potential, die Methode auf ternäre Legierungen zu übertragen. Sowohl die mikrostrukturellen als auch die mechanischen Ergebnisse sind sehr viel versprechend. In Tabelle 22 sind die ermittelten Eigenschaften der ternären Formgedächtnisprobe WP-NTC abschließend zusammengefasst.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Eigenschaften des porösen Ti(Ni,Cu).

Porosität	Makro: 50,2%, Mikro: 0,8% Mikro
E-Modul (60°C)	5,2 GPa
σ_{25} (60°C)	327 MPa
σ_{50} (60°C)	736 MPa
Verunreinigungen Pulver	C: 0,04 Gew.%, O: 0,17 Gew.%
Verunreinigungen Probe	C: 0,04 Gew.%, O: 0,22 Gew.%
DSC Pulver	$A_P = 27^\circ\text{C}$, $M_P = 5^\circ\text{C}$
DSC Probe	$A_P = 80^\circ\text{C}$, $M_P = 50^\circ\text{C}$

5.2 2-Komponentenspritzguss von porösem Titan

Poröse Implantate erfordern häufig eine Gradierung in der Porosität, wenn an bestimmten Stellen eine erhöhte Stabilität gefordert wird. In diesem Zusammenhang werden erste Versuche gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung gradierter Bauteile über den MIM-Prozess durchgeführt wurden.

I Bewertung der Eigenschaften poröses Titan: Die Platzhaltermethode wird bereits in der Medizin zur Herstellung poröser Ti-Wirbelsäulenimplantate genutzt [Imw07, Syn08]. Bei dieser Methode werden spritzige Metallpulver mit Ammoniumhydrogencarbonat als Platzhalter kaltisostatisch verpresst. Die Bauteile haben im Grünzustand eine ausreichende Festigkeit, um endkonturnah, spanend nachbearbeitet werden zu können. Nach der Bearbeitung werden die Platzhalter bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ ausgetrieben und die Bauteile endkonturnah gesintert. Diese Methode wurde ebenfalls am IEF-1 des FZJ entwickelt [Bra00, Lap04, Bra04] und das Verfahren an die Fa. Synthes lizenziert.

Die mechanischen Eigenschaften und chemischen Verunreinigungen der in dieser Arbeit hergestellten porösen Ti-Proben waren sehr viel versprechend. Abbildung 5.3 vergleicht Stauchungsversuche von Ti-Proben, die als Wirbelsäulenimplantate bereits eingesetzt werden [Imw07], mit den porösen Ti-Proben, die in dieser Arbeit hergestellt wurden. Eine hohe Vergleichbarkeit der mechanischen Eigenschaften wird hierbei deutlich. Eine leichte Erhöhung der Spannungsplateaus der Proben aus dieser Arbeit bei vergleichbaren Porositäten wird mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben im Vergleich zur Platzhaltermethode ohne Binder [Imw07] erklärt. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Ti-Pulver konnten bereits Sauerstoffgehalte der porösen Proben im Bereichen $< 0,4$ Gew.% eingestellt werden. Bei Bedarf ist es zusätzlich möglich, durch die Verwendung reinerer Ausgangspulver diesen Wert zu reduzieren.

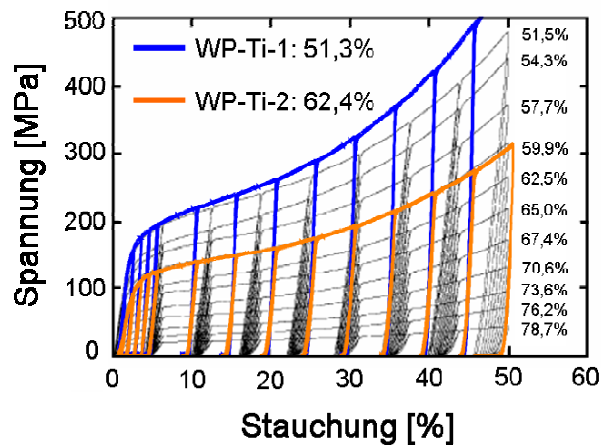


Abbildung 5.3: Vergleich des porösen Ti (WP-Ti-1: 51,3% Porosität und WP-Ti-2: 62,4% Porosität), hergestellt mit der in dieser Arbeit diskutierten Platzhaltermethode, mit porösem Ti, hergestellt über die Platzhaltermethode ohne Binder, das bereits kommerziell als Biomaterial von der Fa. Synthes verwendet wird [Imw07].

Besonders bei hohen Stückzahlen hat der MIM-Prozess einen deutlichen Vorteil zu bekannten Verfahren. Eine Nachbearbeitung der porösen Bauteile kann bei einer guten Versuchsführung nahezu vollständig umgangen werden und das schnelle Einspritzen von Bauteilen über MIM ermöglicht eine potentielle Massenproduktion von porösen Bauteilen.

5 Ausblick

Die bereits kommerziell erhältlichen Wirbelsäulenimplantate zeigen eine gradierte Porosität, die für das Einwachsverhalten des Knochens und die mechanischen Eigenschaften des Implantats vorteilhaft sind. In diesem Zusammenhang werden im Folgenden zur Herstellung in ihrer Porosität gradierter Bauteile erste Warmpress- und MIM-Versuche vorgestellt.

II Gradiente NiTi-Bauteile mit Hilfe des Warmpressens: Zur Herstellung gradierter Demonstrationsbauteile wurden zuerst Vorversuche an der Warmpresse durchgeführt. Grünlinge unterschiedlicher Platzhalteranteile wurden in einem ersten Pressschritt gefertigt. Im Anschluss wurden diese in einem zweiten Pressvorgang nach einer kurzen Aufheizphase aufeinander gepresst. Die anschließende Vorgehensweise des Entbinderns, Entsalzens und der Sinterung konnte analog zur bisherigen Verfahrensrouten durchgeführt werden. Auf diese Weise konnten NiTi-Bauteile mit gradierten Porositäten, dargestellt in Abbildung 5.4, erfolgreich hergestellt werden.

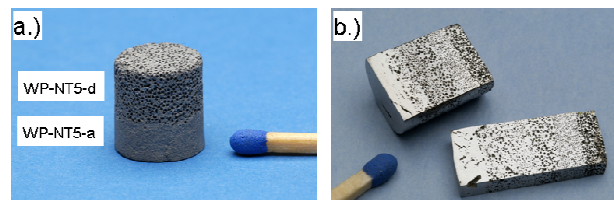


Abbildung 5.4: a.) Gradientes NiTi-Bauteil (WP-NT5-d und WP-NT5a), hergestellt über Warmpressen. b.) NiTi-Bauteile, hergestellt über Warmpressen, mit sechs unterschiedlichen Porenstrukturen.

III Gradiente Ti-Bauteile mit Hilfe von MIM: Bei der Übertragung auf den Metallpulverspritzguss wurde Titanpulver verwendet. Durch den Einsatz unterschiedlicher Einlegeteile war es möglich, die Feedstocks MIM-Ti-grad.-1 ohne Platzhalter und MIM-Ti-grad.-2 mit 50 Vol.% Platzhalter (NaCl-355-500) zu kombinieren und unterschiedlich gradierte Geometrien, dargestellt in Abbildung 5.5, endkonturnah herzustellen.



Abbildung 5.5: Unterschiedliche in ihrer Porosität gradierte Ti-Bauteile, die über das MIM-Verfahren in Kombination mit der Platzhaltermethode hergestellt wurden.

Die Maßhaltigkeiten aller Bauteil-Geometrien waren trotz der Gradierung und der unterschiedlichen Porositäten sehr hoch und erfüllten mit Standardabweichungen sowohl in der Probenhöhe als auch dem Probendurchmesser < 1% die erforderliche MIM-Norm [EPM00].

Durch das Verfahren kann allgemein einfach ein komplexer Verbund aus porösem und dichtem Material hergestellt werden. In Abbildung 5.6 ist am Beispiel einer der hergestellten Proben die Mikrostruktur an verschiedenen Stellen im Bauteil dargestellt. In der Oberflächengüte der Bauteile besteht noch ein Optimierungsbedarf. Zusätzlich wurden in den Bauteilen auch vereinzelt Makroporen in den möglichst dichten Bereichen gefunden. Es konnte jedoch bereits gezeigt werden, dass das Verfahren allgemein dafür geeignet ist, Geometrien herzustellen, die über andere Prozesse nur schwer realisierbar sind.

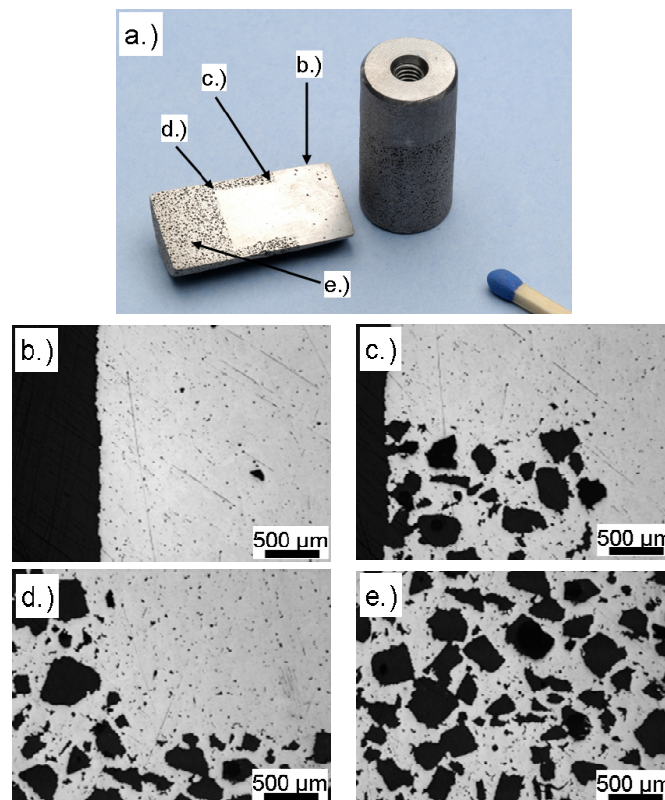


Abbildung 5.6: a.) Porös gradiertes Ti-Bauteil, hergestellt über MIM, mit Darstellung der Mikrostrukturen unterschiedlicher Stellen im Bauteil (b., c., d., e.).

In weiteren MIM-Versuchen wurde der Ti-Feedstock ohne Platzhalter MIM-Ti-grad.-3 mit dem Feedstock MIM-Ti-grad.-4 kombiniert. Hierbei wurde eine in dieser Arbeit maximale Platzhaltermenge beim MIM-Prozess von 60 Vol.% (NaCl-400) erfolgreich über das Verfahren verarbeitet. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die sphärischen Platzhalter ihre Form auch im MIM-Prozess beibehalten. Ein gesintertes Bauteil, das zur Hälfte dicht, zur anderen Hälfte 60% porös ist, zeigt Abbildung 5.7a. Die Gesamtporosität, ermittelt über Bildanalyse, betrug für die porösen Anteile $62,2 \pm 2,0\%$ (für $n = 5$). Abbildung 5.7b zeigt die Mikrostruktur eines anderen Bauteils aus dieser Serie, die sowohl eine deutliche Gradierung der Porosität mit einer klaren

5 Ausblick

Grenze zwischen dicht und porös zeigt, als auch die im gesinterten Zustand sphärische Porenform verdeutlicht.

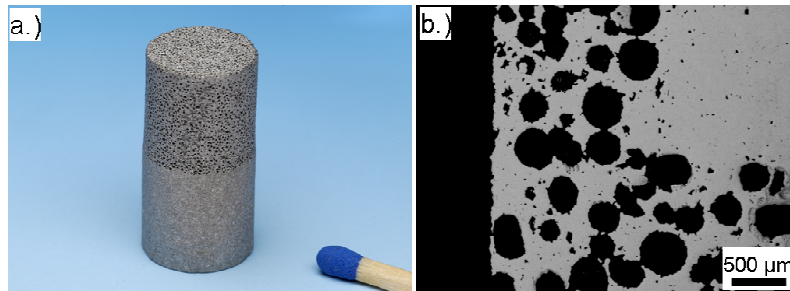


Abbildung 5.7: a.) Gradiertes Ti-Bauteil: obere Hälfte 60 Vol.% NaCl-400 (MIM-Ti-grad.-4), untere Hälfte 0% Platzhalter (MIM-Ti-grad.-3). b.) Mikrostruktur der Grenzfläche zwischen WP-Ti-grad.-3 und WP-Ti-grad.-4.

Um Bauteile direkt über den 2-Komponenten-Spritzguss ohne Einlegeteile herstellen zu können, muss für zukünftige Arbeiten ein MIM-Werkzeug konstruiert werden, das durch einen flexiblen Auswerfer oder eine Dreheinheit innerhalb des Werkzeugs direkt das Einspritzen unterschiedlicher Feedstocks aus zwei unterschiedlichen Spritzrichtungen ermöglicht. Eine weiterhin erforderliche 2-Komponenten-Spritzgussanlage steht am IEF-1 zur Verfügung (vgl. Abbildung 3.7b). In einer Doktorarbeit wird die Arbeit im Bereich des 2-Komponenten-Spritzguss am FZJ im Rahmen des SFB 459 weiter verfolgt und optimiert.

Das Ziel ist es, anwendungsnah Bauteile zu konstruieren und dabei die Vorteile des Spritzgusses auszunutzen. Mögliche Bauteile im Bereich der Medizin sind die bereits diskutierten Wirbelsäulenimplantate, angelehnt an die verwendete Geometrie der Fa. Synthes (Abbildung 5.8a), oder porös beschichtete Zahnimplantate (Abbildung 5.8b). Ein Vergleich zu einem in dieser Arbeit hergestellten gradierten Ti-Bauteil, dargestellt in Abbildung 5.8c, zeigt, dass eine kostengünstige Herstellung von gradierten Implantaten über die beschriebene Methode nahe liegt.

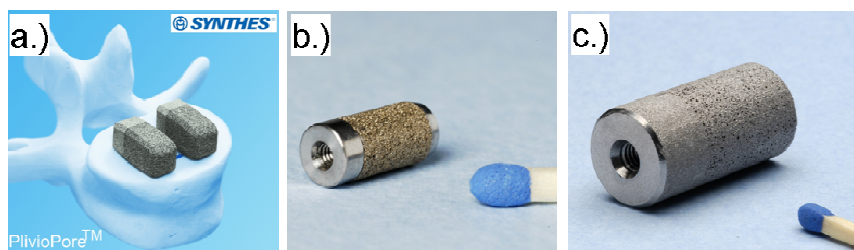


Abbildung 5.8: a.) Porös gradiertes, kommerziell erhältliches Wirbelsäulenimplantat aus Titan der Fa. Synthes [Syn08]. b.) Porös beschichtetes Ti-Zahnimplantat [Sch08]. c.) Porös gradiertes Ti-Bauteil, hergestellt über MIM.

6 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, endkonturnah poröses NiTi mit ausgeprägten Formgedächtniseigenschaften und definierten Porositäten, Porenformen und Porengrößen herzustellen. Hierbei wurde die Platzhaltermethode mit dem Metallpulverspritzguss kombiniert, um endkonturnahe, komplexe Bauteile mit einer gezielten Porosität zu fertigen. Als zusätzlicher Formgebungsprozess zur Verarbeitung kleiner Feedstockansätze wurde das Warmpressen eingeführt. Beim MIM-Prozess war es das Ziel, die Verfahrensgrenzen wie maximale Platzhaltergehalte, Maßhaltigkeit der Bauteile und im Prozess entstehende Verunreinigungen herauszuarbeiten. Bauteile aus porösem NiTi sind attraktiv für Dämpfung und Energieabsorption sowie für Implantatanwendungen. Diese Potentiale wurden durch anwendungsnahe Charakterisierungen aufgezeigt. Zur quantitativen Untersuchung des 1-Wege-Effekts und der Pseudoelastizität wurden unterschiedliche statische und dynamische Druckversuche durchgeführt. Zur Bewertung des Materials für Implantatanwendungen wurden zusätzlich die Ni-Freisetzungen aus den porösen Bauteilen analysiert und Zellkultur- und Korrosionsversuche porositätsabhängig durchgeführt.

Ergebnisse Verfahrenstechnik: Das eingeführte Formgebungsverfahren des Warmpressens zeigte sich als geeignet, um den MIM-Prozess zu simulieren. Durch die Möglichkeit, auch kleinere Feedstockansätze zu verarbeiten, konnte die Platzhalterart, dessen Gehalt, Form und Größe einfach variiert werden. Der Platzhalter NaCl stellte sich dabei gegenüber Saccharose und PMMA als bevorzugt heraus. Mit NaCl als Platzhalter konnten erfolgreich Proben für Druck- und Zellkulturversuche mit Porositäten von 30-70%, Porengrößen von 125-250 µm bzw. 355-500 µm sowie irregulären und sphärischen Porenformen hergestellt werden. Zusätzlich wurde herausgearbeitet, dass NiTi-Pulver möglichst keine Hohlkugeln und Satelliten aufweisen dürfen. Für eine großtechnische Umsetzung besteht diesbezüglich noch Entwicklungsbedarf seitens der Pulverhersteller. Die Partikelgrößenfraktion 25-45 µm zeigte sich in der Arbeit als bevorzugt für eine schnelle Entsalzung der Bauteile, vor allem bei niedrigen Platzhaltergehalten.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Warmpressens konnten erfolgreich poröse NiTi-Bauteile über den Spritzguss hergestellt werden. Im Rahmen der Arbeit wurde bei einer irregulären Platzhalterform eine Verfahrensgrenze bei 50 Vol.% Platzhaltergehalt einer Größe von 355-500 µm erreicht. Bei Verwendung sphärischer Platzhalter der Größe 400 µm konnte die Grenze auf 60 Vol.% erweitert werden. Bei höheren Platzhaltergehalten bestand das Risiko, dass die Schnecke der MIM-Anlage blockiert und somit der Einspritzvorgang abbricht. Eine Erhöhung des Binderanteils von 25 Vol.% auf 28 Vol.% ermöglichte auch die Verarbeitung von 70 Vol.% NaCl einer Partikelgröße von 355-500 µm, jedoch wurden dabei die Bauteile im Anschluss bei der Entbinderung und Sinterung geschädigt. Die Reproduzierbarkeit des Prozesses bei 50 Vol.% Platzhalter konnte durch geringe Verunreinigungsgehalte von 0,14 Gew.% Sauerstoff und 0,04 Gew.% Kohlenstoff und reproduzierbare Umwandlungstemperaturen nachgewiesen werden. Die für den MIM-Prozess geforderte Maßhaltigkeit konnte mit einer Standardabweichung < 1% in Höhe, Länge und Durchmesser für unterschiedliche Bauteilgeometrien erreicht werden.

6 Zusammenfassung

Ergebnisse mechanische Eigenschaften: Durch die Wahl von Ausgangspulvern mit unterschiedlichen Ni-Gehalten wurden die Umwandlungstemperaturen der porösen NiTi-Proben gezielt beeinflusst. Die wesentlichen Ergebnisse wurden an Proben mit einer konstanten Porosität von 50% erzielt. Der 1-Wege-Effekt im martensitischen Ausgangsgefüge bei 37°C lag bei > 6%. Die Pseudoelastizität zeigte mit austenitischem Ausgangsgefüge bei 37°C eine maximale Effektausprägung von 6,6%. Der Einfluss der Porosität der NiTi-Proben auf die Größen E-Modul und σ_{25} (Spannung, um poröse Probe um 25% zu stauchen) wurde mit einer hohen Signifikanz durch ein Modell, angelehnt an ein Modell von Gibson und Ashby aus der Literatur, beschrieben. Zusätzlich wurde herausgearbeitet, dass die gewählten Porenformen und Porengrößen keinen signifikanten Einfluss auf das Verformungsverhalten und die Formgedächtniseigenschaften des Materials haben. Bei höheren Stauchungen treten bei den porösen NiTi-Proben, ähnlich wie bei konventionellen porösen Metallen, zunehmend plastische Verformungen auf. Jedoch zeigte sich insbesondere bei hochporösen Proben, dass trotz der hohen plastischen Verformung der 1-Wege-Effekt und die Pseudoelastizität nahezu unverändert nachgewiesen werden können. Bei einer plastischen Verformung der porösen NiTi-Proben von 50% wurde weiterhin ein 1-Wege-Effekt von > 6% bzw. eine Pseudoelastizität von ca. 5,5% beobachtet. Diese sehr hohe Effektausprägung selbst nach hohen plastischen Deformationen der Proben wurde über eine inhomogene Spannungsverteilung der unterschiedlich ausgerichteten Porenstege unterschiedlicher Durchmesser, überlagert mit Biegungen der Stege erklärt. Der Einfluss des Ni-Gehalts, insbesondere auf die Pseudoelastizität, wurde weiterhin untersucht. Es stellte sich heraus, dass Ausscheidungen von Ni_4Ti_3 -Teilchen die Pseudoelastizität durch eine Ausscheidungshärtung und somit eine Verschiebung der Fließgrenze zu höheren Spannungen fördern. Durch Wärmebehandlungen wurde die Pseudoelastizität eines Probensatzes gezielt gesteigert. Die hierbei zugrunde liegende Änderung der Mikrostruktur konnte mit Hilfe von TEM-Analysen verifiziert werden.

Durch zyklische Belastungsversuche wurde die Ermüdung der Formgedächtniseigenschaften der porösen NiTi-Proben herausgearbeitet. Bei Untersuchungen zur Pseudoelastizität zeigten 50% poröse NiTi-Proben nach > 200.000 Zyklen immer noch pseudoelastische Eigenschaften. Jedoch wurde bereits nach > 1000 Zyklen ein deutlicher Rückgang der Pseudoelastizität beobachtet. Über Mikrostrukturanalysen wurden Mikroporen in den Sinterstegen auf Grund unvollständiger Versinterung der Ausgangspulver und spröde $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ -Phasen als Riss auslösende Faktoren identifiziert. Diese führten bei höheren Zyklenzahlen zur Minimierung der Formgedächtniseigenschaften und schließlich zum Versagen der Proben. Die Dauerfestigkeit der Proben wurde an 60% porösen NiTi-Proben untersucht. Hierbei ertrugen alle Proben $> 4 \cdot 10^6$ Zyklen bei einer Maximalbelastung von $0,8 \cdot \sigma_{0,2}$. Die dabei auftretenden pseudoelastischen Verformungen konnten für martensitische Proben durch ein Erhitzen über A_f auch nach diesen hohen Zyklenzahlen fast vollständig rückgängig gemacht werden.

Implantatanwendung: Für Implantatanwendungen zeigten sich die hergestellten porösen NiTi-Proben als sehr viel versprechend. Durch die ausgeprägte Pseudoelastizität und den geringen E-Modul konnte ein knochenähnliches, mechanisches Verhalten der Proben eingestellt werden, wodurch das Risiko der Spannungsabschirmung beim Einsatz von porösen NiTi-Implantaten deutlich minimiert wird. Die Pseudoelastizität gewährleistet einen vollständigen Formrückgang bei Deformationen bis 2%, was der natürlichen Dehngrenze des menschlichen

Knochens entspricht. Poröses NiTi adaptiert somit die mechanischen Eigenschaften des natürlichen Knochens als einziges bisher bekanntes metallisches Implantatmaterial nahezu ideal. Konventionelle poröse Implantatwerkstoffe hingegen verformen sich bei 2% Stauchung bereits irreversibel plastisch. Durch die hohen Festigkeiten der porösen NiTi-Strukturen bietet der Werkstoff zusätzlich ausreichende Sicherheitsreserven bei möglichen Überbelastungen und erlaubt ein einfaches und sicheres Handling der Bauteile während der Operation.

Durch Zellkulturversuche wurde gezeigt, dass hochporöses NiTi eine gute Proliferation von humanen mesenchymalen Stammzellen erlaubt. Bereits nach 8 Tagen konnten lebende Zellen auch innerhalb der Poren nachgewiesen werden. Die Besiedlung der Porenoberflächen mit mesenchymalen Stammzellen stellt im menschlichen Organismus den ersten Schritt des Knochenwachstums in die poröse Struktur dar. Aus der Literatur ist bekannt, dass für das Einwachsen des Knochens durchgängige Porenkanäle von mindestens 100 µm benötigt werden, um die Ausbildung der für das Knochenwachstum notwendigen Blutgefäße sicherzustellen. Diese Randbedingung wird ab einem Platzhalteranteil von 60 Vol.% zuverlässig erreicht, was quantitativ durch Hg-Porosimetrie gezeigt wurde. Die Ni-Freisetzung aus den 60% porösen NiTi-Proben im Zustand as-sintered ins Zellkulturmedium lag nach 24h, 48h bzw. 8 Tagen Inkubationszeit im Bereich von 12-62 µg / l. Der tolerierbare Grenzwert von 11.000 µg/l für hMSCs konnte somit deutlich unterschritten werden. Auch im Vergleich zu anderen Verfahren aus der Literatur zur Herstellung poröser NiTi-Proben ist diese geringe Ni-Freisetzung sehr viel versprechend. In der Literatur diskutierte Oberflächenoptimierungen an porösem NiTi wurden ebenfalls durchgeführt, jedoch erwies sich die natürliche Ofenabkühlung bei der verwendeten Methode als am besten geeignet, um eine passivierende, homogene TiO₂-Schicht aufzubauen. Dadurch zeigte die pulvermetallurgische Prozessführung einen weiteren Vorteil gegenüber der Schmelzmetallurgie, die Oberflächenoptimierungen bei spanend bearbeiteten NiTi-Proben erfordert. Korrosionsuntersuchungen an den porösen NiTi-Proben zeigten weiterhin hohe Durchbruchspotentiale mit geringen Passivströmen, die in Bereichen von konventionellen Implantatmaterialien wie Ti und Ti-6Al-4V lagen. Die erreichten Werte waren zusätzlich besser als für dichtes, schmelzmetallurgisches NiTi. Durch die gewählten Oberflächenbehandlungen der Proben konnte das Korrosionsverhalten teilweise noch leicht verbessert werden, insbesondere durch eine TiN-Beschichtung mit Hilfe einer Gasabscheidung nach dem Prinzip des ALD (atomic layer deposition). Durch die sehr guten Ergebnisse für das poröse NiTi as-sintered sind diese Beschichtungen zusammenfassend jedoch nicht erforderlich.

Ergebnisse Energieabsorption und Dämpfung: Bei Stauchungen $\leq 6\%$ verfügt das poröse NiTi durch seine pseudoelastischen Eigenschaften über die Möglichkeit, Energien zu dissipieren und diese z.B. schwingenden Systemen zyklisch zu entziehen. Durch die definiert einstellbaren Porositäten kann hierbei das zulässige Spannungsniveau gezielt eingestellt werden. Sowohl im Martensit als auch im Austenit ist es zusätzlich möglich, das Material reversibel bis 6% zu stauchen und dabei Energien bis 8 MJ/m³ (für 50% poröses NiTi) zu absorbieren. Im Anschluss kann das Bauteil wieder vollständig seine Ursprungsform durch den 1-Wege-Effekt oder die Pseudoelastizität zurückgewinnen. Durch Deformationen bis in den plastischen Bereich können zusätzlich weit höhere Energien bis 280 MJ/m³ absorbiert werden. Auch hier können die maximal zulässigen Spannungen durch die Porosität gezielt beeinflusst werden. Die Kombination der plastischen Verformung und der trotzdem noch deutlichen

6 Zusammenfassung

Ausprägung der Formgedächtniseigenschaften ist für verschiedene Dämpfungsanwendungen von großem Interesse. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Belastungsfälle qualitativ und quantitativ mit Anwendungsbeispielen diskutiert.

Ausblick: Für weitere Arbeiten zur Herstellung hochporöser NiTi-Bauteile über MIM muss gewährleistet werden, dass Porositäten bis 70% sicher eingestellt werden können. Eine Feedstockoptimierung oder eine Modifikation der MIM-Anlage sind hierfür Lösungsansätze, die im Rahmen der Arbeit diskutiert wurden.

Ausblickend konnte das Potential der entwickelten Methode zur Herstellung von anderen Ti-Legierungen gezeigt werden. Zum einen wurde erfolgreich 50% poröses $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ als ternäre Formgedächtnislegierung hergestellt. Die ternäre Legierung $\text{Ti}(\text{Ni},\text{Cu})$ bietet im Vergleich zum binären NiTi allgemein die Vorteile, dass die Umwandlungstemperaturen unkritischer auf Zusammensetzungsänderungen reagieren und dass zusätzlich eine geringere Ermüdung der Formgedächtniseigenschaften zu erwarten ist.

Ebenfalls erfolgreich konnten Ti und Ti-6Al-4V Bauteile mit Porositäten bis 60% über die Methode gefertigt werden. Beide Werkstoffe sind bewährte Implantatmaterialien und konnten bisher mit einer gezielten Porosität nicht über MIM hergestellt werden. Die für Titan erreichten chemischen und mechanischen Eigenschaften der hergestellten Bauteile sind vergleichbar zur Literatur für poröses Titan, das bereits als Implantat erfolgreich vermarktet wird.

Über die „Insertion-MIM-Methode“ wurden zusätzlich endkonturnahe Bauteile mit gradierten Porositäten in Vorversuchen hergestellt. Poröse Implantate erfordern häufig eine Gradierung in der Porosität, wenn an bestimmten Stellen eine erhöhte Stabilität gefordert wird. Die Erfolg versprechenden Vorversuche werden in einer Doktorarbeit am IEF-1 im Rahmen des SFB 459 weiterverfolgt, die sich als Schwerpunkt mit dem 2-Komponentenspritzguss beschäftigt.

7 Literatur

- [Abk69] Abkowitz S, Siergiej JM, Regan RR. Titanium-nickel alloy manufacturing methods. United States Patent Office, Patent 3 700, 434; 1969.
- [An00] An YH, Draugh RA (Hrsg.). Mechanical Testing of Bone and the Bone-Implant Interface. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2000. ISBN 0-8493-0266-8.
- [Ant03] Antonin A, Khalil-Allafi J, Eggeler G. Multi-step martensitic transformations in Ni-rich NiTi alloys - an in-situ transmission electron microscopy investigation. *Phil Mag* 83 2003; 3: 339-363.
- [Ash00] Ashby MF, Evans A, Fleck NA, Gibson LJ, Hutchinson JW, Haydn NGW. Metal Foams - A Design Guide. Butterworth-Heinemann, Boston, Oxford, Johannesburg et al. 2000. ISBN 0-7506-7219-6.
- [Ass03] Assad M et al. Porous titanium-nickel for intervertebral fusion in a sheep model: part 1. Histomorphometric and radiological analysis. *J Biomed Mat Res Part B* 1999; 45: 42-7.
- [Aye07] Ayers R, Burkes D, Gottoli G, Yi HC, Moore JJ. The application of self-propagating high-temperature synthesis of engineered porous composite biomedical materials. *Mater Manuf Proc* 2007; 22: 481-8.
- [Aye99] Ayers RA, Simske SJ, Bateman TA, Oetkus A, Sachdeva RLC, Gyunter VE. Effect of nitinol implant porosity on cranial bone ingrowth and apposition after 6 weeks. *J Biomed Mat Res Part A* 1999; 45: 42-7.
- [Ban07] Bansiddhi A, Dundand DC. Shape-memory NiTi foams produced by solid state replication with NaF. *Intermetallics* 2007; 15 (12): 1612-22.
- [Ban08] Bansiddhi A, Dundand DC. Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders. *Acta Biomater* 2008; 4 (6): 1996-2007.
- [Ban08b] Bansiddhi A, Sargeant TD, Stupp SI, Dunand DC. Porous NiTi for bone implants: A review. *Acta Biomater* 2008; 4(4): 773-782.
- [Bas74] Bastin GF, Rieck GD. Diffusion in the Titanium-Nickel System: I. Occurrence and Growth of Various Intermetallic Compounds. *Metall Trans* 1997; 5: 1817-26.
- [Bau96] Baumgart A, Liebscher HJ (Hrsg.). Lehrbuch der Hydrologie, Band 1. Allgemeine Hydrologie - Quantitative Hydrologie. 2. Auflage. Borntraeger, Berlin, Stuttgart 1996. ISBN 3443300022.
- [Bio08] Internetlink der Fa. Biorthex, Stand Nov. 2008. URL: <http://www.biorthex.com/prod.html> (abgerufen am 22. November 2008).
- [Bis03] Biscarini A, Coluzzi B, Mazzoli G, Tuissi A, Mazzolai FM. Extraordinary high damping of hydrogen-doped NiTi and NiTiCu shape memory alloys. *J Alloys Compd* 2003; 355: 52-57.
- [Bis05] Biswas A. Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure. *Acta Mater* 2005; 53 (5): 1415-25.
- [Bra00] Bram M, Stiller C, Buchkremer HP, Stöver D, Baur H. High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts. *Adv Eng Mater* 2000; 2(4): 196-99.
- [Bra00b] Bram M, Nelles H, Buchkremer HP, Stöver D. Charakterisierung, mechanische Eigenschaften und Verformungsverhalten von hochporösen Formkörpern aus Titan und rostfreien Stählen (316L). *Materialwiss Werkstofftech* 2000; 31: 497-500.
- [Bra03] Bram M, Kempmann C, Laptev A, Stöver D, Weinert K. Investigations on the machining of sintered titanium foams utilizing face milling and peripheral grinding. *Adv Eng Mater* 2003; 5(6): 441-47.
- [Bra04] Bram M, Laptev A, Buchkremer HP, Stöver D. Herstellung von hochporösen, endkonturnahen Titan-Formkörpern für biomedizinische Anwendungen. *Materialwiss Werkstofftech* 2004; 35 (4): 213-18.
- [Bru98] Bruder SP et al. Bone regeneration by implantation of purified - culture-expanded human mesenchymal stem cells. *J Orthop Res* 1998; 16: 155-62.
- [Bue63] Buehler WJ, Gilfrich, Wiley RC. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition of TiNi. *J Appl Phys* 1963; 34: 1475-77.
- [Bue67] Buehler WJ, Wang FE. A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. *Ocean Eng* 1967; 1: 105-120.
- [Bue00] Büdinger L, Hertl M. Immunologic mechanisms in hypersensitivity reactions to metal ions: an overview. *Allergy* 2000; 55: 108-15.
- [Car99] Cardone D, Dolce M, Bixio A, Nigro D. Experimental Tests on Shape Memory Alloy Elements.

7 Literatur

-
- MANSIDE Project, FinalWorkshop, II-85, The Italian Department for National Technical Services, Rom, 1999.
- [Cas86] Cassarett L, Doull J, Klaassen CD (Hrsg.), Amdur MO (Hrsg.). Cassarett and Doull's Toxicology. Macmillan, New York 1986. ISBN 0023646500.
- [Cha51] Chang LC, Read TA. Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals - The Gold-Cadmium Beta Phase. Transactions AIME, J Met, 1951; 191: 47-52.
- [Chu04] Chu CL et al. Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis. Mater Sci Eng A 2004; 366 (1): 114-19.
- [Chu04b] Chu CL, Chung CY, Lin PH. Influence of solution treatment on the compressive properties of porous NiTi shape memory alloy of 53.4 Vol. % fabricated by combustion synthesis. J Mater Sci 2004; 39: 4949-51.
- [Chu05] Chu CL et al. Fabrication and properties of porous NiTi shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications. J Mater Proc Tech 2005; 169 (1): 103-107.
- [Chu06] Chu CL, Chung JCY, Chu PK. Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique. Trans Nonferrous Metal Soc China 2006; 16: 49-53.
- [Chun04] Chung CY, Chu CL, Wang SD. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. Mater Lett 2004; 58: 1683-6.
- [Con06] Conde Y, Despois JF, Goodall R, Marmottant A, Salvo L, San Marchi C, Mortensen A. Replication Processing of Highly Porous Materials. Adv Eng Mater 2006; 8: 795-803.
- [Cut73] Cutright DE, Bhaskar SN, Perez B, Johnson RM, Cowan GS. Tissue reaction to nitinol wire alloy. Oral Surg, Oral Med, Oral Pathol, 1973; 35: 578-84.
- [Cys08] Cysne Barbosa AP, Köhl M, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Applicability of 2C-MIM to Produce Near-Net-Shape Components with Graded Porosity. EuroPM2008, Conf Proc, Mannheim 2008; 1: 21-26.
- [Dav01] Davis NG, Teisen J, Schuh C, Dunand DC. Solid-state foaming of titanium by superplastic expansion of argon-filled pores. J Mater Res 2001; 16(5): 1508-19.
- [Dec00] Decker M (Hrsg.). Handbook of Biomaterials and Bioengineering. Wise DL, New York 2000. ISBN 0-8247-0318-9.
- [Des02] DesRoches R, Delemont M. Seismic retrofit of simply supported bridges using shape memory alloys. Eng Struct 2002; 24: 325-32.
- [Des04] Despois JF, Conde Y, San Marchi C, Mortensen A. Tensile behaviour of replicated aluminium foams. Adv Eng Mater 2004; 6 (6): 444-47.
- [Des06] Despois JF, Marmottant A, Conde Y, Goodall R, Salvo L, San Marchi C, Mortensen A. Microstructural Tailoring of Open-Pore Microcellular Aluminium by Replication Processing. Mater Sci Forum 2006; 512: 281-88.
- [Dol01] Dolce M, Cardone D. Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 1. Martensite and austenite NiTi bars subjected to torsion. Int J Mech Sci 2001; 43: 2632-56.
- [Dol01b] Dolce M, Cardone D. Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subjected to tension. Int J Mech Sci 2001; 43: 2657-77.
- [Dou08] Dourandish M, Simchi A, Hartwig T. Sintering of Zirconia/430L Stainless Bilayers for Co-Powder Injection Moulding. EuroPM2008, Conf Proc, Mannheim 2008; 2: 299-304.
- [Due90] Duerig TW (Hrsg.). Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, London, Boston 1990. ISBN 0750610094.
- [Due94] Duerig TW. Ni-Ti alloys by powder metallurgical methods. SMST94, Conf Proc, Pacific Grove, CA, USA; 31-42.
- [Dun95] Dunand DC. Reactive sythesis of aluminide intermetallics. Mater Manuf Proc 1995; 10: 373-403.
- [Dut93] Dutta RS, Mandangopal K, Gadiyar HS, Bannerjee S. Biocompatibility of NiTi Shape Memory Alloys. Britisch Corr J 1993; 28 (3): 217-21.
- [Egg04] Eggeler G, Hornbogen E, Yawny A, Heckmann A, Wagner M. Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. Mater Sci Eng A 2004; 378: 24-33.
- [Eis02] Eisenbarth E, Velten D, Schenk-Meuser K, Linez P, Biehl V, Duschner H, Breme J, Hildebrand H. Interactions between cells and titanium surfaces. Biomol Eng 2002; 19: 243-49.
- [Ent04] Entchev PB, Lagoudas DC. Modeling of transformation-induced plasticity and its effect on the behavior of porous shape memory alloys. Part II: Porous SMA response. Mech Mater 2004;

- 36: 893-913.
- [EPM00] EPMA Infobroschüre 2000: Metal Injection Moulding. European Powder Metallurgy Association (EPMA), Shrewsbury, UK.
- [Epp03] Epple M. Biomaterialien und Biomineralisation. Teubner Verlag, Wiesbaden 2003. ISBN 3519003546.
- [Ese07] Esen Z, Bora S. Processing of titanium foams using magnesium spacer particles. *Scr Mater* 2007; 56: 341.
- [Ess05] Es-Souni Mo, Es-Souni Ma, Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Anal Bioanal Chem* 2005; 381: 557-67.
- [Fan04] Fan G, Chen W, Yang S, Zhu J, Ren X, Otsuka K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behaviour in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. *Acta Mater* 2004; 52: 4351-62.
- [Fis04] Fischer H, Vogel B, Welle A. Applications of shape memory alloys in medical instruments. *Minim Invasive Therapy Allied Technol* 2004; 13: 248-53.
- [Fos98] Fosdick R, Ketema Y. Shape memory alloys for passive vibration damping. *J Intell Mater Syst Struct* 1998; 9: 854-70.
- [Fre05] Frenzel J. Werkstoffkundliche Untersuchungen zur schmelzmetallurgischen Herstellung von Ni-reichen NiTi-Formgedächtnislegierungen. Dissertation, Bochum, 2005.
- [Fre07] Frenzel J, Zhang Z, Somsen C, Neuking K, Eggeler G. Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater* 2007; 55(4): 1331-41.
- [Fre08] Frenzel J. Legierungsentwicklung und schmelzmetallurgische Herstellung von Formgedächtnislegierungen. Mitarbeiterseminar SFB 459, 28.11.2007, Bochum.
- [Fuc00] Fuchs B. Pulvermetallurgische Herstellung einer NiTi-Formgedächtnislegierung aus elementaren Ausgangspulvern. Diplomarbeit, Jülich, 2000.
- [Fuj04] Fujibayashi S, Neo M, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T. Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. *Biomaterials* 2004; 25: 443-50.
- [Gai04] Gaillard C, Despois JF, Mortensen A. Processing of NaCl powders of controlled size and shape for the microstructural tailoring of aluminum foam. *Mater Sci Eng A* 2004; 374: 250-62.
- [Gal01] Gall K, Sehitoglu H, Anderson R, Karaman I, Chumlyakov YI, Kireeva IV, Maier HJ. On the Mechanical Behavior of Single Crystal NiTi Shape Memory Alloys and Related Polycrystalline Phenomenon. *Mater Sci Eng A* 2001; 317: 85-92.
- [Gal02] Gall K, Maier HJ. Cyclic Deformation Mechanisms in Precipitated NiTi Shape Memory Alloys. *Acta mater* 2002; 50: 4643-57.
- [Gal98] Gall K, Sehitoglu H, Chumlyakov YI, Zuev YL, Karaman I. The Role of Coherent Precipitates in Martensitic Transformations in Single Crystal and Polycrystalline Ti-50.8at%Ni. *Scr Mater* 1998; 39: 699-705.
- [Gal99] Gall K, Sehitoglu H, Chumlyakov YI, Kireeva IV, Maier HJ. The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NITi: Part I - Aged Microstructure and Micro-Mechanical Modelling. *J Eng Mater Technol* 1999; 121: 19-27.
- [Gal99b] Gall K, Sehitoglu H, Chumlyakov YI, Kireeva IV, Maier HJ. The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NITi: Part II - Discussion of Experimental Results. *J Eng Mater Technol* 1999; 121: 28-37.
- [Gas91] Gaspervich J. How to mould better small parts. *Mach. Des.* 1991; 63 (16): 40-42.
- [Gel81] Gellings PJ, Tostmann KH. Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen. Eine Einführung. Hanser Fachbuchverlag, München, 1981. ISBN 3446125949.
- [Ger97] German RM, Bose A. Powder injection moulding of metal and ceramics. Metal Powder Industry Federation, Princeton, New Jersey 1997. ISBN 1-878-954-61-X.
- [Gib97] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids. Cambridge University Press, Cambridge 1997. ISBN 0-521-49911-9.
- [Gju99] Gjunter V (Erfinder), Biorthex Inc. (Rechtsnachfolger). Porous nickel-titanium alloy article. Patent United States Patent 5986169, 1999.
- [Gon92] Goncharuk NV, Martynova IF, Naidenova OR, Skorokhod VV, Solonin SM, Fridman GR. Characteristics of hyperelasticity and of shape memory of sintered porous titanium nickelide. *Sov Powd Metall Metal Ceram* 1992; 31: 330-3.
- [Goo07] Goodall R, Marmottant A, Salvo L, Mortensen A. Spherical pore replicated microcellular aluminium: Processing and influence on properties. *Mater Sci Eng A* 2007; 465 (1-2): 124-35.
- [Gor08] Goryczka G, van Humbeek J. NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology. J

7 Literatur

- Alloys Compd 2008; 456: 194-200.
- [Gre05] Greiner C et al. High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties. *Acta Biomater* 2005; 1 (6): 705-16.
- [Gro09] Grossmann C, Frenzel J, Sampath V, Depka T, Eggeler G. Elementary transformation and deformation processes and the cyclic stability of NiTi and NiTiCu shape memory spring actuators. *Met Trans A* eingereicht November 2008; noch nicht publiziert.
- [Gur05] Guruprakash S. Production of porous Titanium and Nickel-Titanium parts using space holder technique for biomedical applications. Diplomarbeit, FZ Jülich, 2005.
- [Hab07] Habijan T, Bremm O, Esenwein SA, Köller M. Influence of nickel ions on human multipotent mesenchymal stromal cells (hMSCs). *Materwiss Werkstofftech* 2007; 38(12): 969-74.
- [Hak06] Hakamada M, Kuromura T, Chen YQ, Kusuda H, Mabuchi M. Sound absorption characteristics of porous aluminum fabricated by spacer method. *J Appl Phys* 2006; 100 (11): 114908.1-114908.5.
- [Hal02] Hallab NJ, Vermes C, Messina C, Roebuck KA, Glant TT, Jacobs JJ. Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts. *J Biomed Mater Res* 2002; 60: 420-33.
- [Har08] Hartwig T. Combining Materials by MIM. *EuroPM2008, Conf Proc, Mannheim* 2008; 2: 293-98.
- [Hau08] Haupt U. Overmoulding of Cast Substrates. *EuroPM2008, Conf Proc, Mannheim* 2008; 2: 281-86.
- [Hay92] Haynesworth SE, Goshima J, Goldberg VM, Caplan AI. Characterization of cells with osteogenic potential from human marrow. *Bone* 1992; 13: 81-83.
- [Hay97] Hayes R. The carcinogenicity of metals in human. *Cancer Causes and Control* 1997; 8: 321-27.
- [Hec03] Heckmann A, Hornbogen E. Microstructure and pseudo-elastic low-cycle amplitude fatigue of NiTi. *J. Phys. IV France* 2003; 112: 831-34.
- [Hen93] Hench LL, Wilson J (Hrsg.). An introduction to bioceramics. Word scientific publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1993. ISBN 981-02-1400-6.
- [Ho07] Ho JPY et al. Oxygen plasma treatment to restrain nickel outdiffusion from porous nickel titanium orthopedic materials. *Surf Coat Technol* 2007; 201: 4893-6.
- [Hod02] Hodgson DE. Damping applications of shape-memory-alloys. *Mater Sci Forum* 2002; 394-395: 69-74.
- [Hor01] Hornbogen E, Mertinger V, Wurzel D. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys. *Scr Mater* 2001; 44: 171-78.
- [Hor02] Hornbogen E, Brückner G, Gottstein G. Microstructure and Texture of Ausformed NiTi. *Z Metallkd* 2002; 93: 3-6.
- [Hor86] Hornbogen E, Thumann M (Hrsg.). Die martensitische Phasenumwandlung und deren werkstofftechnische Anwendungen. DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel 1986. ISBN 3883550965.
- [Hor91] Hornbogen E, Warlimont H. *Metallkunde. Aufbau und die Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. Springer-Verlag, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York 1991. ISBN 3540528903.
- [Hu08] Hu GX, Zhang LX, Fan YL, Li YH. Fabrication of high porous NiTi shape memory alloy by metal injection moulding. *J Mat Proc Tech* 2008; 206: 395-99.
- [Hul97] Hull M. PIM97: 1st European symposium of powder injection moulding. *Powder Metall* 1997; 40(4): 262-66.
- [Hum00] Van Humbeeck J. Shape memory alloys as damping materials. *Mater Sci Forum* 2000; 327-328: 331-38.
- [Hum02] Van Humbeeck J. Shape memory alloys: A material and a technology. *Adv Eng Mater* 2002; 3(11): 837-50.
- [Hum03] Van Humbeeck J. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. *J Alloys Compd* 2003; 355: 58-64.
- [Hum99] Van Humbeeck J. Non-medical applications of shape memory alloys. *Mater Sci Eng A* 1999; 273-275: 134-48.
- [Img08] Imgrund P, Rota A, Schmidt H, Capretti G. μ -MIM: Making the most of NiTi. *Metal Powder Report* 2008; 63(5): 21-24.
- [Imw07] Imwinkelried T. Mechanical properties of open-pore titanium foam. *J Biomed Mater Res Part*

- A 2007; 81 (4): 964-70.
- [Iti94] Itin VI, Gyunter VE, Shabalovskaya SA, Sachdeva RLC. Mechanical properties and shape-memory of porous nitinol. *Mater Charact* 1994; 32: 179-87.
- [Jar02] Jarzem P, Leroux M, Assad M, Simonovich A, Fomichev N, Baykylov A. Porous TiNi device for degenerative disc diseases: preclinical study. 48th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society, Dallas, TX, USA; 2002.
- [Jar08] Jardin P. Net shape shape memory alloy technologies. Stand: November 2008. URL: <http://www.shapechange.com/Presentations/Shape%20Change%20Foams.pdf> (abgerufen am 26. November 2008).
- [Jar08b] Jardin P, Baure G, Alef J. Multi-strike Shape Memory Foams. Stand: November 2008. URL: <http://www.shapechange.com/Presentations/Poster2.pdf> (abgerufen am 26. November 2008).
- [Jia05] Jiang B, Zhao NQ, Shi CS, Du XW, Li JJ, Man HC. A novel method for making open cell aluminum foams by powder sintering process. *Mater Lett* 2005; 59: 3333-6.
- [Jia06] Jiang HC, Rong LJ. Ways to lower transformation temperatures of porous NiTi shape memory alloy fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. *Mater Sci Eng A - Struct Mater Prop Microstruct Proc* 2006; 438: 883-6.
- [Kan02] Kang SB, Yoon KS, Kim JS, Nam TH, Gyunter VE. *In vivo* results of porous NiTi shape memory alloy: bone response and growth. *Mater Trans* 2002; 43: 1045-8.
- [Kea88] Kearns MW, Blenkinsop PA, Barber AC. Manufacture of a novel porous metal. *Powder Metall* 1988; 24(1): 59.
- [Kha02] Khalil-Allafi J, Dlouhy A, Eggeler G. Ni₄Ti₃-Precipitation during Aging of NiTi Shape Memory Alloys and its influence on Martensitic Phase Transformations. *Acta Mater* 2002; 50: 4255-74.
- [Kha02b] Khalil-Allafi J. Mikrostrukturelle Untersuchungen zum Einfluss von thermomechanischen Behandlungen auf die martensitischen Phasenumwandlungen an einer Ni-reichen NiTi Formgedächtnislegierung. Shaker Verlag, Aachen, 2002.
- [Kim04] Kim JS, Kang JH, Kang SB, Yoon KS, Kwon YS. Porous TiNi biomaterial by self-propagating high-temperature synthesis. *Adv Eng Mater* 2004; 6: 403-6.
- [Kim92] Kim S. Shape Memory Alloys - Its Present and Future. The First Pacific Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-1), Conf Proc 1992. 59.
- [Kne08] Knewitz FL, Luna WHD, Rocha AS, Schaeffer L. Comparative study of samples of NiTi produced by powder metallurgy. *Estudos tecnol* 2008; 4(1): 44-54.
- [Koe07] Köhl M, Coenen B, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus NiTi-Formgedächtnislegierungen. Patent DE: 102007047523.5-24, 2007.
- [Koe07b] Köhl M, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Dämpfungselemente sowie Herstellung und Verwendung. Patent DE: 102007047522.7-24, 2007.
- [Koo99] van Kooten TG, Klein CL, Wagner M, Kirkpatrick CJ. Focal adhesions and assessment of cytotoxicity. *J Biomed Mater Res* 1999; 46: 33-43.
- [Kro05] Krone L et al. The potential of powder metallurgy for the fabrication of biomaterials on the basis of nickel-titanium: A case study with a staple showing shape memory behaviour. *Adv Eng Mater* 2005; 7: 613-19.
- [Kro05b] Krone L. Metal Injection Moulding (MIM) von NiTi Bauteilen mit Formgedächtniseigenschaften. Dissertation Bochum 2005.
- [Kry04] Kryachek VM. Injection Moulding (Review). *Powder Metall Met Ceram* 2004; 43 (7-8): 336-48.
- [Kud85] Kudoh Y, Tokonami M, Miyazaki S, Otsuka K. Crystal structure of the martensite in Ti - 49.2 at. % Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method. *Acta Metall* 1985; 33: 2049-2056.
- [Kuj03] Kujala S, Rhyhanen J, Danilov A, Tuukkanen J. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute. *Biomaterials* 2003; 24: 4691-7.
- [Kur49] Kurdjumov GV, Khandros LG. First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 66 1949. 211-213.
- [Kut04] Kutty MG, Bhaduri S, Bhaduri SB. Gradient surface porosity in titanium dental implants: relation between processing parameters and microstructure. *J Mater Sci - Mater Med* 2004; 15: 145-150.
- [Lac96] Lacy S, Meritt K, Brown S, Puryear A. Distribution of nickel and cobalt following dermal and systematic administration with *in vitro* and *in vivo* studies. *J Biomed Mater Res* 1996; 32:

7 Literatur

- 279-83.
- [Lag02] Lagoudas DC and Vandygriff EL. Processing and characterization of NiTi porous SMA by elevated pressure sintering. *J Intell Mater Syst Struct* 2002; 13 (12): 837-50.
- [Lan84] Lange FF. Sinterability of Agglomerated Powders. *J Am Ceram Soc* 1984; 67(2): 83-9.
- [Lap04] Laptev A, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape. *Powder Metall* 2004; 47(1): 85-92.
- [Lem07] Lemaire V, Sicotte B, Allard S. Surface modification treatments to reduce Ni leaching from porous nitinol. *Metfoam 2007*, Montréal, Conf Proc 2007.
- [Li00] Li BY, Rank LJ, Li YY. Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering. *Intermetallics* 2000; 8: 643-6.
- [Li06] Li M, Liu Y, Ye JW, Zhang LF, Li J, Tu MJ. Process and compressive properties of porous nickel materials. *Powder Metall* 2006; 49: 114-7.
- [Li97] Li DY, Chen LQ. Selective variant growth of Ti11Ni14 precipitate in a TiNi alloy under applied stresses. *Acta Mater* 1997; 45(2): 471-79.
- [Li98] Li BY and Rong LJ. Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering. *J Mater Res* 1998; 13 (10): 2847-51.
- [Li99] Li BY, Rong LJ, Li YY. Microstructure and superelasticity of porous NiTi alloys. *Sci China Series E - Technol Sci* 1999; 42: 94-9.
- [LiB00] Li BY, Rong LJ, Li YY, Gjunter VE. Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure. *Acta Mater* 2000; 48: 3895-904.
- [Liu97] Liu Y, Van Humbeeck J. On the Damping Behaviour of NiTi Shape Memory Alloy. *Journal de physique IV* 1197; 7: 519-24.
- [LiY02] Li YH, Rong LJ, Li YY, Gunther VE. Influence of Ti powder characteristics on combustion synthesis of porous NiTi alloy. *J Mater Sci Technol* 2002; 18: 248-50.
- [Lon98] Long M, Rack HJ. Review: Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials* 1998; 19: 1621-39.
- [Mar91] Martynova I, Skorohod V, Solonin S, Goncharuk S. Shape memory and superelasticity behavior of porous Ti-Ni material. *J De Physique Iv* 1991; 1: 421-6.
- [Mar95] Martin JY et al. Effect of titanium surface roughness on proliferation - differentiation and protein synthesis of human osteoblast-like cells (MG63). *J Biomed Mater Res* 1995; 29 (3): 389-401.
- [Mas96] Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L (Hrsg.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2. Auflage, Materials Park, Ohio 1996. ISBN 087170403X.
- [Mat95] Mattila L, Kilpeläinen M, Terho EO, Koskenvuo M, Helenius H, Kalimo K. Prevalence of nickel allergy among Finnish university students in 1995. *Contact Dermatitis* 2001; 44: 218-23.
- [Mat04] Matsuzaki S, Ishida M, Tanaka S, Nishiyabu K. Production of porous metals by injection and extrusion molding. *EuroPM2004*, Conf Proc, Wien 2004.
- [Mau08] Mauer G. Hausinterne Präsentation der neuen CVD/ALD-Anlage des IEF1. 2008.
- [Mem08] Memory Metalle. Infoblatt No. 4. Ausgewählte Eigenschaften von NiTi-Legierungen. Stand: November 2008.
URL: http://www.memory-metalle.de/html/03_knowhow/PDF/MM_04_properties_d.pdf (abgerufen am 27. November 2008)
- [Men05] Mentz J, Krone L, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. New Production route for porous NiTi shape memory alloys. *EuroPM2005*, Conf Proc, Prague 2005. 2: 135-40.
- [Men06] Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Improvement of mechanical properties of powder metallurgical NiTi Shape Memory Alloys. *Adv Eng Mater* 2006; 8(4): 247-252.
- [Men06b] Mentz J, Krone L, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Using MIM to make porous implants with shape memory. *Metal Powder Report* 2006; 61 (3): 20-25.
- [Men08] Mentz J, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Influence of heat treatments on the mechanical properties of high-quality Ni-rich NiTi produced by powder metallurgical methods. *Mater Sci Eng A* 2008; 481-482: 630-34.
- [Men08b] Mentz J, Frenzel J, Wagner MFX, Neuking K, Eggeler G, Buchkremer HP, Stöver D. Powder metallurgical processing of NiTi shape memory alloys with elevated transformation temperatures. *Mater Sci Eng A* 2008; 491(1-2): 270-78.
- [Mer79] Mercier O, Melton KN. The substitution of Cu for Ni in shape memory alloys. *Metall Trans A* 1979; 10A: 387-89.

- [Mer91] Merian E (Hrsg.). Metals and their compounds in the environment. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, 1991. ISBN 3-527-26521-X.
- [Min06] Minang JT, Areström I, Zuber B, Jönsson G, Troye-Blomberg M, Ahlborg N. Nickel-induced IL-10 down-regulates Th1- but not Th2-type cytokine responses to the contact allergen nickel. *Clin Exp Immunol* 2006;143(3): 494-502.
- [Miy81] Miyazaki S, Otsuka K, Suzuki Y. Transformation Pseudoelasticity and Deformation Behavior in a Ti-50.6at%Ni Alloy. *Scr Metall* 1981; 15: 287-292.
- [Miy81b] Miyazaki S, Imai T, Otsuka K, Suzuki Y. Lüders-like Deformation Observed in the Transformation Pseudoelasticity of a Ti-Ni Alloy. *Scr Metall* 1981; 15: 853-56.
- [Miy82] Miyazaki S, Ohmi Y, Otsuka K, Suzuki Y. Characteristics of deformation and Transformation Pseudoelasticity in Ti-Ni Alloys. *J de Phys* 1982; 43: 255-60.
- [Miy83] Miyazaki S, Kimura S, Takei F, Miura T, Otsuka K, Suzuki Y. Shape Memory Effect and Pseudoelasticity in a Ti-Ni Single Crystal. *Scr Metall* 1983; 17: 1057-62.
- [Miy86] Miyazaki S, Imai T, Igo Y, Otsuka K. Effect of Cyclic Deformation on the Pseudoelasticity Characteristics of Ti-Ni Alloys. *Metall trans A* 1986; 17: 115-20.
- [Miy86b] Miyazaki S, Otsuka K. Deformation and Transition Behavior associated with the R-Phase in TiNi Alloys. *Metall Trans* 1986; 17A: 53-63.
- [Miy89] Miyazaki S, Otsuka K, Wayman CM. The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni Alloys - I. Self-Accommodation. *Acta metall* 1989; 37: 1873-84.
- [Miy89b] Miyazaki S, Otsuka K, Wayman CM. The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni Alloys. - II. Variant Coalescence and Shape Recovery. *Acta metall* 1989; 37: 1885-90.
- [Miy95] Miyazaki S, Nomura K, Ishida A. Shape memory effects associated with the martensitic and R-phase transformations in sputter-deposited Ti-Ni thin films. *Journal de Physique IV*, C8, 1995; 5: 677.
- [Miy96] Miyazaki S, Hashinaga T, Ishida A. Martensitic transformations in sputter-deposited Ti-Ni-Cu shape memory alloy thin films. *Thin Solid Films* 1996; 281-282: 364-47.
- [Mob90] Moberly WJ, Proft JL, Duerig TW, Sinclair R. Twinless martensite in TiNiCu shape memory alloys. *Mater Sci Forum* 1990; 56-58: 605-10.
- [Mor01] Morgan NB, Friend CM. A review of shape memory stability in NiTi alloys. *J. Phys. IV France* 2001; 11 (8): 325-32.
- [Muh97] Muhr G, Kneissl C. Einfluss der Trainingsbehandlung auf die Ermüdung von Ni-Ti-Formgedächtnislegierungen. *Metall* 1997; 51: 548-53.
- [Mur04] Murray NGD, Dunand DC. Effect of thermal history on the superplastic expansion of argon-filled pores in titanium: Part I Kinetics and microstructure. *Acta Mater* 2004; 52: 2269-78.
- [Nel06] Nelles H, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D. Method for the production of near-net-shape metallic and/or ceramic parts. Patent USP 20060239851, 2006.
- [Nii03] Niinomi M. Review: Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci Tech Adv Mater* 2003; 4: 445-54.
- [Nis04] Nishiyabu K, Matsuzaki S, Ishida M, Tanaka S, Nagai H. Development of porous Aluminium by Metal Injection Moulding. *Mater Sci Forum* 2004; 28: 376-82.
- [Nis05] Nishiyabu K, Matsuzaki S, Okubo K, Ishida M, Tanaka S. Porous graded materials by stacked metal powder hot-press moulding. *Mater Sci Forum* 2005; 492-493: 765-70.
- [Nis86] Nishida M, Wayman CM, Honma T. Precipitation Process in Near-Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys. *Metall Trans* 1986; 17A: 1505-15.
- [Oel32] Ölander A. The Crystal Structure of AuCd. *Z Kristallogr* 1932; 84A: 145-48.
- [Oes98] Oesterle SN et al. The stent decade: 1987 to 1997. Stanford stent summit faculty. *Am Heart J* 1998; 136: 578-99.
- [Oku03] Okubo K, Tanaka S, Nishiyabu K, Hamada H. Co-injection molding using dissimilar metal powders. *Japan Soc Polymer Proc* 2003; IV-103: 201.
- [Oll97] Oller A, Costa M. Carcinogenicity assessment of selected nickel compounds. *Toxicol Appl Pharmac*, 1997; 143: 152-66.
- [Opp04] Oppenheimer SM, O'Dwyer JG, Dunand DC. Porous, superelastic NiTi produced by powder-metallurgy. *TMS Lett* 2004; 1: 93-4.
- [Osh92] Oshida Y, Sachdeva RC, Miyazaki S. Microanalytical characterization and surface modification of TiNi orthodontic archwires. *Biomed Mater Eng* 1992; 2: 51-69.

7 Literatur

-
- [Ots98] Otsuka K, Wayman MC (Hrsg.). Shape Memory Materials. Cambridge University Press, Cambridge, 1998. ISBN 0-521-44487-X.
- [Ots99] Otsuka K, Ren X. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics* 1999; 7: 511-28.
- [Pet00] Petzoldt F. Wachstumsmarkt Pulverspritzgießen. *Kunststoffe* 2000; 90(7): 40-43.
- [Pet02] Peters M, Leyens C (Hrsg.). Titan und Titanlegierungen. Wiley-VCH 2. Auflage, 2002. ISBN 3527305394.
- [Pet95] Petzoldt F, Eifert H, Hartwig T, Veltl G. Binder design and process control for high performance MIM-materials. *Advances in powder metallurgy and particulate materials* 1995; 2: 6.
- [Pie05] Pieczyska E, Gadaj S, Nowacki WK, Hoshio K, Makino Y, Tobushi H. Characteristics of energy storage and dissipation in TiNi shape memory alloy. *Sci Tech Adv Mater* 2005; 6: 889-94.
- [Pit98] Pittenger MF et al. Multilineage potential of adult human mesenchymal stem cells. *Science* 1999; 284: 143-47.
- [Poh08] Pohl M, Glogowski T, Kühn S, Hessing C, Unterumsberger F. Formation of titanium oxide coatings on NiTi shape memory alloys by selective oxidation. *Mater Sci Eng A* 2008; 481-482: 123-26.
- [Pre04] Predki W, Klönne M. Damping Factors and Fatigue Notch Factors of Pseudoelastic NiTi-Shape Memory Alloys. *Materialwiss Werkstofftech* 2004; 35(5): 307-12.
- [Pre06] Predki W, Klönne M, Knopik A. Cyclic torsional loading of pseudoelastic NiTi shape memory alloys: Damping and fatigue failure. *Mater Sci Eng A* 2006; 417: 182-89.
- [Ren01] Ren X et al. A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation. *Mater Sci Eng A* 2001; 312(1-2): 196-206.
- [Rha07] Rhalimi S, Charette S, Assad M, Coillard C, Rivard CH. The spinal cord dura mater reaction to nitinol and titanium alloy particles: a 1-year study in rabbits. *Europ Spine J* 2007; 16: 145-54.
- [Rha99] Rhalimi S, Odin M, Assad M, Tabrizian M, Rivard CH, Yahia LH. Hard, soft tissue and *in vitro* cell response to porous nickel-titanium: a biocompatibility evaluation. *Bio-Med Mater Eng* 1999; 9: 151-62.
- [Rhy02] Ryhanen J, Shabalovskaya S, Yahia L. Bioperformance of Nitinol: *In vivo* biocompatibility. *Materials-Science-Forum* 2002; 394-395: 139-144.
- [Rhy98] Ryhanen J et al. *In vivo* biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape-memory metal alloy: muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness. *J Biomed Mater Res* 1998; 41: 481-8.
- [Ros87] Rostoker G et al. Dermatitis due to orthopaedic implants. A review of the literature and report of three cases. *J Bone Joint Surg Am* 1987; 69(9): 1408-12.
- [Sab82] Saburi T, Tatsumi T, Nenno S. Effects of Heat Treatment on the mechanical Behavior of NiTi Alloys. *J de Phys* 1982; 43: 261-66.
- [Sab86] Saburi T, Nenno S, Fukuda T. Crystal structure and morphology of the metastable X-phase in shape memory Ti-Ni alloys. *J Less-Common Met* 1986; 125: 157-66.
- [Sal01] Salchis J, Hou Z, Noori M. Vibration suppression of structures using passive shape memory alloy energy dissipation devices. *J Int Mater Syst Struct* 2001; 12: 671-80.
- [Sal07] Salmang H, Scholze H. *Keramik*. Springer-Verlag Berlin 2007. ISBN 3540632735.
- [Saw03] Sawaguchi T, Kasträter G, Yawny A, Wagner M, Eggeler G. Crack Initiation and Propagation in 50.9 At. Pct Ni-Ti Pseudoelastic Shape-Memory Wires in Bending-Rotation Fatigue. *Met. Mat. Trans.* 2003; 34A: 2847-59.
- [Sch03] Schüller E, Hamed OA, Bram M, Sebold D, Buchkremer HP, Stöver D. Hot Isostatic Pressing (HIP) of Elemental Powder Mixtures and Prealloyed Powder for NiTi Shape Memory Parts. *Adv Eng Mater* 2003; 5: 918-24.
- [Sch08] Schiefer H. Entwicklung und Charakterisierung von Zahnimplantaten mit definierten Porositäten und biokompatiblen Beschichtungen. Dissertation, Bochum, 2007.
- [Sch88] Schatt W. Pulvermetallurgie. Sinter- und Verbundwerkstoffe. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988. ISBN 3342004096.
- [Sch92] Schatt W. Sintervorgänge. Grundlagen. Springer, Berlin 1992. ISBN 3540621520.
- [Sch98] Schwartz DS, Shih DS, Lederich RJ. Development and scale-up of the low density core process for Ti-64. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1998; 521: 225.
- [Sch02] Schnuch A, Uter W, Geier J, Gefeller O. Epidemiology of contact allergy: an estimation of

- morbidity employing the clinical epidemiology and drug-utilization research (CE-DUR) approach. *Contact Dermatitis* 2002; 47(1): 32-9.
- [Sha02] Shabalovskaya S, Ryhanen J, Yahia L. Bioperformance of Nitinol: Surface tendencies. *Mater Sci Forum* 2002; 394-395: 131-38.
- [Sha02b] Shabalovskaya S. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material. *Bio-Med Mater Eng* 2002; 12(1): 69-109.
- [Sha04] Shabalovskaya S, Rondelli G, Anderegg J, Xiong JP, Wu M. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: Effects of chemical etching and electropolishing. *Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2004; 69(2): 223-31.
- [Sha06] Shabalovskaya S. On the nature of the biocompatibility and on medical applications of NiTi shape memory and superelastic alloys. *Bio-Med Mater Eng* 1996; 6(4): 267-89.
- [Sha08] Shabalovskaya S, Anderegg J, Rondelli G, Vanderlindell W, De Feyter S. Comparative *in vitro* performances of bare Nitinol surfaces. *Bio-Med Mater Eng* 2008; 18 (1): 1-14.
- [Sha08b] Shabalovskaya S, Anderegg J, Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications. *Acta Biomater* 2008; 4 (3): 447-67.
- [Sha95] Shabalovskaya S. Biological aspects of TiNi alloy surfaces. *Journal de Physique IV* 1995; 5: 1199-204.
- [Sie00] Siegert W, Mertmann M, Neuking K, Eggeler G. Einfluss thermomechanischer Behandlung auf eine NiTiNb-Formgedächtnislegierung für den Einsatz in Kopplungsmechanismen. *Materwiss Werkstofftech* 2000; 31: 822-24.
- [Sim77] Simon M, Kaplow R, Salzman E, Freiman D. A vena cava filter using thermal shape memory alloy. *Experimental aspects. Radiology* 1977; 125: 87-94.
- [Sim95] Simske SJ, Sachdeva R. Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel-titanium implant. *J Biomed Mat Res* 1995; 29: 527-33.
- [Son04] Song G, Ma N, Li HN. Review of applications of shape memory alloys in civil structures. *Earth and Space 2004, Conf Proc, Houston, USA 2004.* 559-566.
- [Ste05] Steffen T, Krygier JJ, Karabasz D, Bobyn JD. Bone growth into porous titanium foam implants - a histological and mechanical study. 51th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society. Poster No. 1396, 2005.
- [Sti98] Stiller C, Buchkremer HP, Joos R, Stöver D, Nelles H. Manufacturing and characterization of low density titanium parts. *PM98 World Congress, Conf Proc, Granada, Spain 1998.*
- [Stü84] Stühler W. Dämpfung - Entstehung, Beschreibungsformen, Auswirkungen und Abhängigkeiten. Grundsatzreferat. In: *Dämpfung und Nichtlinearität, VDI-Berichte* 1984; 1082: 85-105.
- [Syn08] Internetlink der Fa. Synthes, Stand Nov. 2008. URL: <http://www.synthes.com/html/PlivioPore.6907.0.html?&L=1> (abgerufen am 30. November 2008).
- [Tad86] Tadaki T, Nakata Y, Shimizu K, Otsuka K. Crystal structure, composition and morphology of a precipitate in an aged Ti-51 at% Ni shape memory alloy. *Transaction of the Japan Institute of Metals* 1986; 27(10): 731-40.
- [Tan99] Tang W, Sundmann B, Sandström R, Quiu C. New Modelling of the B2 Phase and its Associated Martensitic Transformation in the Ti-Ni System. *Acta Mater* 1999; 47: 3457-68.
- [The04] Thelen S, Barthelat F, Brinson LC. Mechanics consideration for microporous titanium as an orthopedic implant material. *J Biomed Mat Res Part A* 2004, 69: 601-10.
- [Thi01] Thieme M et al. Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants. *J Mater Sci - Mater Med* 2001; 12: 225-31.
- [Thi02] Thierry B, Merhi Y, Biodeau L, Trepanier C, Trabrizian M. Nitinol versus stainless steel stents: acute thrombogenicity study in an ex vivo porcine model. *Biomaterials* 2002; 23: 2997-3005.
- [Tho95] Thomson P, Balas GJ, Leo PH. The use of shape memory alloys for passive structural damping. *Smart Mater Struct* 1995; 4(1): 36-41.
- [Tho03] Thomas P. Allergien durch Implantatwerkstoffe. *Orthopäde* 2003; 32: 60-4.
- [Tre97] Treppmann D. Thermomechanische Behandlung von NiTi. *Fortschrittsberichte VDI: Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, VDI-Verlag, Düsseldorf* 1997. 462.
- [Tre97b] Trepanier C, Tabrizian M, Yahia LH, Bilodeau L, Piron DL. Improvement of the Corrosion Resistance of NiTi Stents by Surface Treatment. *Mat. Res. Soc. Symp* 1997; 459: 363-68.
- [Tre98] Treppmann D, Hornbogen E, Wurzel D. Thermomechanical Treatment of Shape Memory Alloys by Ausforming and Marforming. *Z Metallkd* 1998; 89: 126-134.

7 Literatur

-
- [Tri97] Trigwell S, Selvaduray G. Effects of Surface Finish on the Corrosion of NiTi Alloy for Biomedical Applications. SMST-97, Conf Proc, Pacific Grove, CA, USA 1997. 383-88.
- [Tuu03] Tuukkanen J, Danilov A, Ryhanen J, Kujala S. Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel-titanium bone graft substitute. *Biomaterials* 2003; 24: 4691-7.
- [Udo90] Udovitskii VI. Mechanism of pore formation in diffusion layers. *Mater Sci (HA)* 1990; 25(5): 543-46.
- [VDI99] Elastische Kabelstränge sichern Kirche in Assisi. *VDI Nachrichten* vom 15. Oktober 1999.
- [Wag04] Wagner M, Eggeler G. Evolution of microstructural parameters during cycling of NiTi and their effect on mechanical and thermal memory. SMST-2004, Conf Proc, Baden-Baden 2004. 103-109.
- [Way89] Wayman CM, Harrison JD. The Origins of the Shape Memory Effect. *J Met* 1989; 9: 26-28.
- [Wei01] Weinert K, Buschka M, Mach F, Mertmann M. Herstellung von Rohrverbindungshülsen aus einer NiTiNb-Formgedächtnislegierung. *VDI-Z Spezial Werkzeuge*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001. 42-46.
- [Wil00] K. Wilde, P. Gardoni, and Y. Fujino. Base isolation system with shape memory alloy device for elevated highway bridges. *Engineering Structures* 2000; 22: 222-29.
- [Wil01] Willert HG, Buchhorn GH. Aseptic loosening of implants. *Nov Acta Leopoldina NF* 84, 2001; 321: 51-62.
- [Wil96] Wiltshire W, Ferreira M, Lightelm J. Allergies to dental metals. *Quintessence Int* 1996; 27: 513-20.
- [Win02] Wintermantel E, Ha SW. *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren*. Springer 2002. ISBN 3540412611.
- [Win98] Wintermantel E, Ha SW. *Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen*. Springer, 2. Auflage 1996. ISBN 3540646566.
- [Wit06] Witte F et al. Cartilage repair on magnesium scaffolds used as a subchondral bone replacement. *Materwiss Werkstofftech* 2006; 37: 504-8.
- [Wol98] Wolons D, Gandhi F, Malovrh B. Experimental Investigation of the pseudoelastic hysteresis damping characteristics of shape memory alloy wires. *J Int Mater Syst Struct* 1998; 9: 116-125.
- [Wu06] Wu SL et al. Surface characteristics, mechanical properties, and cytocompatibility of oxygen plasma-implanted porous nickel titanium shape memory alloy. *J Biomed Mat Res Part A* 2006; 79: 139-46.
- [Wu07] Wu S. et al. Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing. *Acta Mater* 2007; 55 (10): 3437-51.
- [Wu08] Wu S et al. *In vitro* bioactivity and osteoblast response on chemically modified biomedical porous NiTi synthesized by capsule-free hot isostatic pressing. *Surf Coat Technol* 2008; 202: 2458-62.
- [Wu08b] Wu S et al. Nickel release behavior and surface characteristics of porous NiTi shape memory alloy modified by different chemical processes. *J Biomed Mater Res Part A* 2008; 81 (4): 948-55.
- [Wu99] Wu SK, Lin HC, Chen CC. A study on the machinability of a Ti49.6Ni50.4 shape memory alloy. *Mater Lett* 1999; 40: 27-32.
- [Wur00] Wurzel D. *Mikrostruktur und funktionelle sowie mechanische Eigenschaften von NiTi-Formgedächtnislegierungen*. Dissertation, Bochum, 2000.
- [Xhe08] Xheng HX, Mentz J, Bram J, Buchkremer HP, Stöver D. Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders. *J Alloys Compd* 2008; 463(1-2): 250-56.
- [Yah00] Yahia L'H (Hrsg.). *Shape Memory Implants*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York et al. 2000. ISBN 3-540-67229-X.
- [Yeh04] Yeh CL and Sung WY. Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion. *J Alloys Compd* 2004; 376 (1-2): 79-88.
- [Yi90] Yi HC, Moore JJ. The combustion synthesis of Ni-Ti shape memory alloys. *J Mater* 1990; 42(8): 31-35.
- [Yua04] Yuan B, Chung CY, Zhu M. Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing. *Mater Sci Eng A* 2004; 382: 181-7.

-
- [Yua06] Yuan B. The effect of porosity on phase transformation behavior of porous Ti-50.8 at.% Ni shape memory alloys prepared by capsule-free hot isostatic pressing. *Mater Sci Eng A* 2006; 438-440: 585-88.
 - [Yua07] Yuan B et al. (Erfinder). Pseudoelastic porous shape memory materials for biomedical and engineering applications. Patent US 2007/0123976 A1, 2007.
 - [Zha05] Zhao Y et al. Compression behaviour of porous NiTi shape memory alloy. *Acta Mater* 2005; 53: 337-43.
 - [Zha05b] Zhao YY, Fung T, Zhang LP, Zhang FL. Lost carbonate sintering process for manufacturing metal foams. *Scr Mater* 2005; 52: 295-8.
 - [Zha06] Zhang XP, Zhang XP, Chung CY. A method of fabricating gradient porosity NiTi shape memory alloys. Patent, China Patent No. 200610124394.7, 2006.
 - [Zha06b] Zhao Y, Taya M, Izui H. Study on energy absorbing composite structure made of concentric NiTi spring and porous NiTi. *Int J Solids Struct* 2006; 43: 2497-2512.
 - [Zha07] Zhang YP, Yuan B, Zeng MQ, Chung CY, Zhang XP. High porosity and large pore size shape memory alloys fabricated by using pore-forming agent (NH₄HCO₃) and capsule-free hot isostatic pressing. *J Mater Proc Tech* 2007; 192: 439-42.
 - [Zha07b] Zhang YP, D.S. Li DS, Zhang XP. Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys. *Scr Mater* 2007; 57: 1020-23.
 - [Zhan05] Zhang EL, Wang B. On the compressive behaviour of sintered porous coppers with low to medium porosities e Part I: Experimental study. *Int J Mech Sci* 2005; 47: 744-56.
 - [Zhu04] Zhu SL, Yang XJ, Hu F, Deng SH, Cui ZD. Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by Ar-sintering. *Mater Lett* 2004; 58: 2369-73.
 - [Zhu91] Zhu M, Li TC, Liu JT, Yang DZ. Microstructure characteristics of NiTi shape memory alloy obtained by explosive compact of elemental nickel and titanium powders. *Acta Metall Mater* 1991; 39(7): 1481-87.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner dreijährigen Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energieforschung (IEF-1) des Forschungszentrums Jülich. Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für eine gute Zusammenarbeit und das produktive Arbeitsklima während der gesamten Zeit. Auch den Mitarbeitern des Sonderforschungsbereichs 459 an der Ruhr-Universität Bochum gilt mein Dank für zahlreiche Kooperationen, interessante Seminare und Fachdiskussionen im Bereich der Formgedächtnistechnik.

Herrn Prof. Stöver gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit am IEF-1 durchführen zu können, für seine fachlichen Anregungen, sein stetes Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Hauptreferats. Herrn Prof. Theisen danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Ostendorf für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Frau Dr. Juliane Mentz danke ich für die exzellente Betreuung der Arbeit während meines ersten Jahres am Forschungszentrum und die weiteren Diskussionen und wertvollen Hinweise auch nach ihrem Wechsel zur Salzgitter AG. Herrn Dr. Martin Bram danke ich für die intensive Betreuung der Arbeit in den letzten beiden Jahren und für weiterführende Diskussionen, wertvolle Hinweise und Kritiken über die gesamte Zeit. Das breite Fachwissen meiner Betreuer und die Fähigkeit, sich schnell in Fragestellungen hineinzudenken, haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen.

Ich danke Herrn Dr. Buchkremer für die hilfreichen Diskussionen meiner Ergebnisse, seine vielfältigen Unterstützungen und seine Befürwortung meiner Teilnahme an internationalen und nationalen Tagungen. Bei Herrn Ralf Kauert bedanke ich mich für die zahlreichen technische Unterstützungen z.B. an den MIM-Anlagen und für fachlich weiterführende Diskussionen. Herrn Volker Bader gilt mein Dank für seine Unterstützung bei den Wärme- und Sinterbehandlungen und für viele weitere Hilfestellungen bei technischen Fragen. Herrn Coenen danke ich für seine Arbeiten im Bereich des heißisostatischen Pressens. Frau Dr. Doris Sebold danke ich für die zahlreichen REM-Untersuchungen. Frau Hiltrud Moitroux gilt mein Dank für viele professionelle Photographien meiner Proben. Ich danke Herrn Mark Kappertz für die Unterstützungen bei allen metallographischen Präparationen und für eine gelungene Teilnahme an der Metallographie-tagung 2008. Bei Herrn Frank Vondahlen und Herrn Dr. Georg Mauer bedanke ich mich für die Unterstützung, die fachlichen Erläuterungen und die Durchführung der ALD-Messungen. Herrn Dr. Sven Uhlenbruck danke ich für Hilfe bei physikalischen und mathematischen Fragestellungen. Herrn Stephan Giesen und Herrn Frank Weidler sei für das Lösen von Problemen und die Bereitstellung aller notwendigen Dinge im computertechnischen Bereich gedankt. Dem Werkstattteam um Herrn Mattonet und Herrn Oellers danke ich für die schnelle und ausgezeichnete Bearbeitung aller kleinen und großen Aufträge. Frau Vicky Rostin, Frau Hannelore Rüther, Frau Marlene Pionke und Herrn Stefan Weitz danke ich für die Unterstützung bei allen bürokratischen Herausforderungen während meiner Promotion.

Herrn Alexander Moser gilt mein besonderer Dank für unzählige mechanische Messungen an meinen porösen Proben und eine sehr ausgeprägte und gewissenhafte Kommunikation der Ergebnisse. Herrn Prof. Beck danke ich für die Ergebnisdiskussionen meiner Druckversuche.

Herrn Dr. Michulitz und seinen Kollegen danke ich für die vielen chemischen Analysen. Herrn Dr. Breuer und Frau Dr. Besmehn danke ich für die Durchführung der TOF-SIMS und der XPS-Messungen und der Erläuterung der Ergebnisse.

Herrn Dietmar Rose gilt mein besonderer Dank für die Durchführung zahlreicher DSC-Messungen und weiterer Versuche an der Ruhr-Universität Bochum. Herrn Tobias Simon und Herrn Dr. Christoph Somsen danke ich für die TEM-Aufnahmen und deren ausführlichen Erläuterungen. Ich danke Herrn Dr. Jan Frenzel für fachliche Diskussionen im Bereich der Formgedächtnistechnik und für das Erschmelzen des Ti(Ni,Cu)-Ausgangsmaterials.

Herrn Tim Habijan und Herrn Prof. Köller vom Universitätsklinikum Bergmannsheil danke ich für die Durchführung der Zellkultorexperimente, der ausführlichen Erläuterungen der Ergebnisse und für fachliche Diskussionen. Herrn Christian Leson gilt mein Dank für die Durchführung der Korrosionsversuche.

Herrn Dr. Russell Goodall und Herrn Prof. Dr. Mortensen vom EPFL, Lausanne, danke ich für die Bereitstellung der sphärischen NaCl-Partikel. Herrn Prof. Beiss und Herrn Ali Zafari gilt mein Dank für die zeitaufwendigen Messungen zur Dauerfestigkeit der porösen NiTi-Proben und der Diskussion der Ergebnisse. Bei Herrn Dr. Steven Mullens vom VITO, Belgien, bedanke ich mich für die Durchführung der Hg-Porosimetrie zur Ermittlung der Porenkanalgrößen der porösen NiTi-Proben und für den fachlichen Austausch zur Herstellung hochporöser Metalle.

Herrn Kaspar Struck und Herrn Sean Prestie danke ich für die gewissenhaften und engagierten Arbeiten in ihren Praktika und für viele gute Ergebnisse. Frau Ana Paula Cysne Barbosa danke ich für ihre Hilfe bei der Probenherstellung, für fachliche Diskussionen und für eine gute Zusammenarbeit. Herrn Dr. Herwig Schiefer gilt mein Dank für fachliche Diskussionen während seiner Zeit am Forschungszentrum und für eine gute Zusammenarbeit im Bereich der porösen Metalle.

Meinem Bürokollegen Wolfgang Schafbauer danke ich für eine sehr tolle außerfachliche Zeit, aber auch fachliche Diskussionen und Hilfestellungen und eine für mich sehr wichtige und gute Freundschaft. Meinem Nachbarbüro und somit Manuel Ettler und Michael Betz danke ich für das Büroduell und für ebenfalls tolle Freundschaften.

Ich danke Stephen Gibson für eine kurze interkulturelle Wohngemeinschaft und Andreas Hospach, dass er mir als ehemaliger Kommilitone aus Tübingen bis ans Forschungszentrum gefolgt ist.

Allen Freunden und Verwandten danke ich für einen sicheren Rückhalt in meinem Leben.

Annette, Peter und Sarah Dernbach danke ich für eine tolle Aufnahme in Ihre Familie und Ihre Anteilnahme an meiner Promotion.

Ich danke meiner Freundin Kathrin Dernbach für Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen während der letzten Jahre, für viele schöne Wochenenden in Düsseldorf, die Bereitsstellung Ihrer Wohnung als Home-Office, erlebnisreiche Urlaube in meiner Promotionszeit und dafür, dass sie für mich immer der positive Gegenpol zum Promotionsstress war.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder für einen bedingungslosen Rückhalt in meinem Leben, ihre Unterstützung und Anteilnahme an meinem Studium und meiner Promotion und für ein Verständnis auch für schlechtere Launen in diesen Zeiten.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2009), ca. 230 Seiten, erscheint in Kürze
ISBN: 978-3-89336-546-3
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten erscheint in Kürze
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6

31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3

32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3

33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 Seiten
ISBN: 978-3-89336-567-8

34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5

35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2

36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8

37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2

38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
von T. Kirchartz (2009), IV, 198 Seiten
ISBN: 978-3-89336-573-9

39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI Seiten
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**

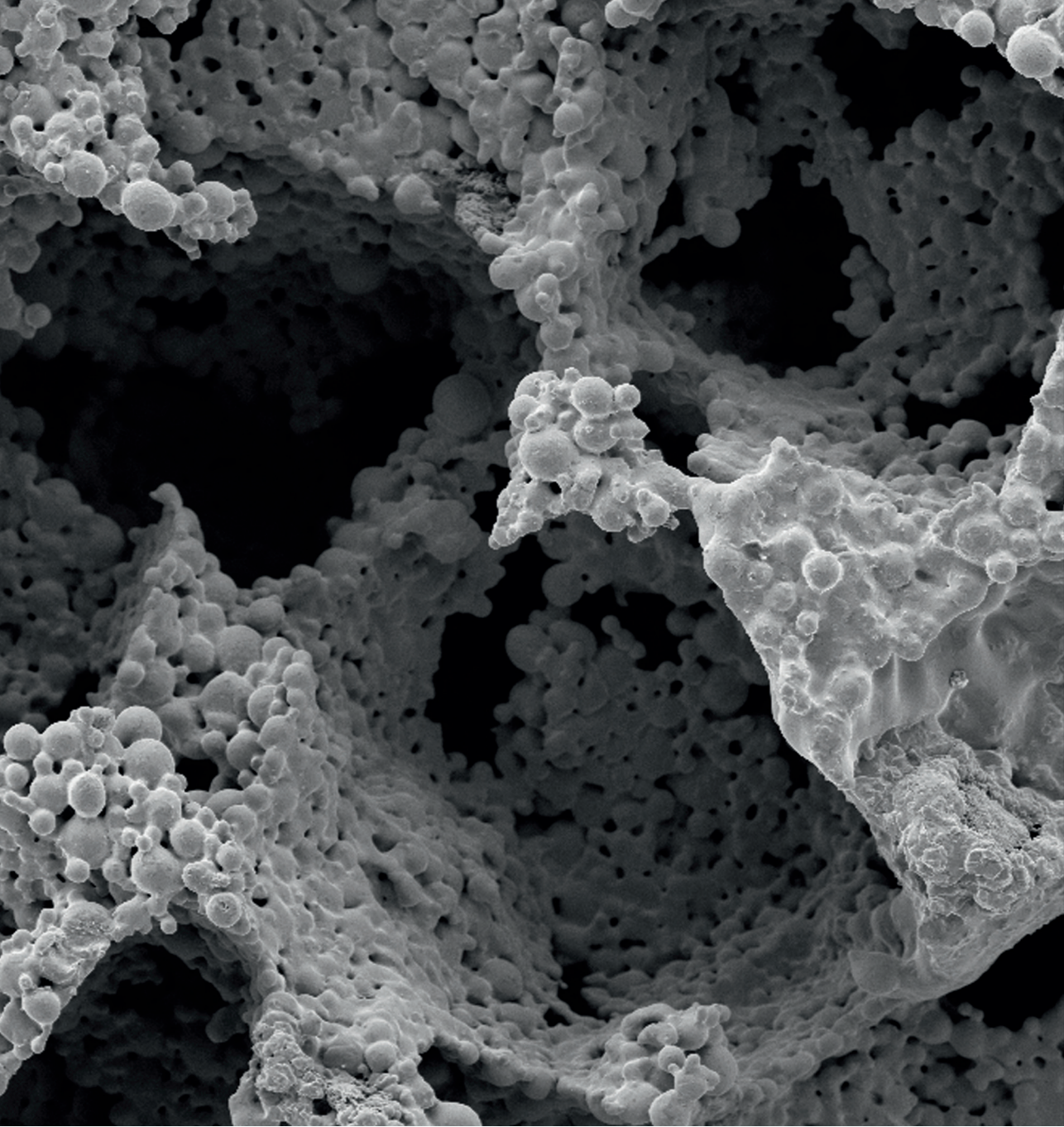
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten

ISBN: 978-3-89336-578-4

41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implanat- und Dämpfungsanwendungen**

von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten

ISBN: 978-3-89336-580-7



Band | Volume 41
ISBN 978-3-89336-580-7